

DER  
PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XLVI.

I. Ueber die specifische Wärme von leicht schmelzbaren Legirungen und Amalgamen;  
von L. Schüz.

Die Versuche Regnault's<sup>1)</sup> über „die specifische Wärme der einfachen und zusammengesetzten Körper“ ergaben für manche Legirungen und Amalgame mit niedrigen Schmelzpunkten eine erhebliche Differenz zwischen den beobachteten und den nach dem Mischungsgesetz aus den specifischen Wärmen der Bestandtheile berechneten Werthen. Man findet in dieser Arbeit z. B. folgende Werthe.

Tabelle 1.

Legirung	berechneter Werth	beobachteter Werth
1 At. Pb + 2 At. Sn + 1 At. Bi	0,04012	0,04476
1 At. Pb + 2 At. Sn + 2 At. Bi	0,03785	0,06082
1 At. Hg + 1 At. Sn	0,04172	0,07294
1 At. Hg + 2 At. Sn	0,04563	0,06591
1 At. Hg + 1 At. Pb	0,03234	0,03827

Regnault hatte seine Versuche nach der Mischungs-Methode angestellt und dabei als Anfangs-Temperatur die Temperatur  $+100^{\circ}$  benutzt. Die Differenz zwischen den beobachteten und berechneten Werthen hatte er dem Umstände zugeschrieben, dass die angeführten Körper bei  $100^{\circ}$  schon einen grossen Theil ihrer Schmelzwärme enthalten könnten. Da hierüber noch keine anderen Versuche veröffentlicht worden sind, so habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Hastedt eine Reihe von Versuchen angestellt um zu entscheiden, ob für die erwähnten Körper das Mischungsgesetz Gültigkeit besitzt. Zu diesem Zwecke wurden die Körper durch Kälte-

1) Regnault, Pogg. Ann. 58. p. 88. 1841.

mischungen oder feste Kohlensäure abgekühlt und dann in ein Mischungscalorimeter von Zimmertemperatur gebracht.

Man konnte erwarten, dass die so erhaltenen Werthe der specifischen Wärme jener niedrig schmelzenden Legirungen und Amalgame sich den berechneten Werthen mehr oder weniger nähern würden. Ausserdem konnte man hoffen, aus dem Verlaufe der specifischen Wärme der auf verschieden tiefe Temperaturen abgekühlten Amalgame erkennen zu können, ob das Quecksilber dieser Amalgame ganz oder theilweise zu erstarren vermöchte, ob also die Amalgame als einfache Gemische ihrer Bestandtheile anzusehen seien, oder nicht.

Zur Lösung dieser Fragen wurde eine Anzahl leicht schmelzbarer Legirungen und Amalgame untersucht und zwar Rose'sche Legirung (48,90 gr Bi + 27,54 gr Pb + 23,56 gr Sn), Wood'sche Legirung, d'Arcet'sche Legirung (49,25 gr Bi + 21,21 gr Sn + 27,55 gr Pb), Zinn-Cadmium-Legirung (Cd Sn<sub>2</sub>); ferner die Amalgame: Sn Hg, Sn<sub>2</sub> Hg, Sn<sub>3</sub> Hg, Sn<sub>4</sub> Hg, Sn<sub>5</sub> Hg, Sn Hg<sub>2</sub>, Pb Hg, Pb<sub>2</sub> Hg, Pb<sub>11</sub> Hg<sub>10</sub>, Pb<sub>7</sub> Hg<sub>2</sub>, Zn Hg, Zn<sub>2</sub> Hg, Zn<sub>3</sub> Hg<sub>4</sub>, 3 procentiges Natrium-Amalgam, 10 procentiges Natrium-Amalgam und 9,58 procentiges Kalium-Amalgam. Um die erhaltenen Werthe mit den aus der specifischen Wärme der Bestandtheile berechneten Werthen vergleichen zu können, mussten auch die specifischen Wärmnen der verwendeten Metalle für die benutzten Temperaturintervalle bestimmt werden. Diese Untersuchungen erstreckten sich auf Sn, Pb, Zn, Cd, Bi, Sb, K, Na, Cu und Pt.. Für die specifische Wärme des Quecksilbers wurden bei den Rechnungen die Bestimmung Regnault's<sup>1)</sup> und der von Milthaler<sup>2)</sup> ermittelte Aenderungs-Coefficient der specifischen Wärme des flüssigen Quecksilbers zu Grunde gelegt.

Zur Controle der für die Amalgame gefundenen Werthe wurde endlich noch eine Reihe von Versuchen angestellt, durch welche der Gang der Temperatur beim Abkühlen der Amalgame von 0° auf -80° und dem darauf folgenden Erwärmten auf 0° mit Hülfe eines Thermoelementes festgestellt wurde, dessen eine Löthstelle sich im Innern des Amalgames befand.

1) Regnault, Pogg. Ann. 78. p. 118. 1849.

2) Milthaler, Wied. Ann. 36. p. 897. 1889.

**Die verwendeten Legirungen und Amalgame.**

Die Legirungen und Amalgame wurden mit Ausnahme des Wood'schen Metalles, das der Sammlung des physikalischen Institutes zu Giessen entnommen war, aus den Bestandtheilen zusammengeschmolzen. Die dazu nöthigen Metalle waren aus der chemischen Fabrik von Merck in Darmstadt als chemisch reine Metalle bezogen worden. Zu den Amalgamen wurde Quecksilber verwendet, das nach vorheriger Reinigung durch Kaliumbichromat zweimal destillirt worden war. Da einige Proben gezeigt hatten, dass die Legirungen und Amalgame beim Zusammenschmelzen in freier Luft eine ziemlich bedeutende Oxydation erlitten, so wurden dieselben in einer Kohlensäure-Atmosphäre hergestellt. Zu diesem Zwecke diente ein kleiner, eiserner, verschlossener Schmelztiegel, in den während des Schmelzens Kohlensäure eingeleitet wurde. Auf diese Weise wurde erreicht, dass sich stets nur ein ganz dünnes Oxydhäutchen auf der Masse bildete. Da bei der Herstellung der Amalgame der Tiegel nur durch eine ganz schwache Flamme erwärmt wurde, so konnte kein erheblicher Verlust von Quecksilber durch Verdampfen entstehen. Die Amalgame des Kaliums und Natriums wurden hergestellt, indem das Quecksilber tropfenweise zu dem unter geschmolzenem Paraffin befindlichen Metall zugefügt wurde. Das Eingießen des Quecksilbers war bei den ersten Tropfen von heftigen Reactionen mit Feuererscheinungen begleitet; diese Reactionen wurden in dem Maasse schwächer, als Quecksilber zugefügt wurde und blieben schliesslich ganz aus. Es sei hier noch erwähnt, dass das Natrium viel heftigere Reactionen hervorbrachte, als das Kalium.

Die untersuchten Amalgame der Alkalien sind harte, spröde Körper mit ziemlich hohen Schmelzpunkten, welche an der Luft ihr anfangs metallisches Aussehen durch starke Oxydation schon nach wenigen Minuten vollständig verlieren und deshalb unter Petroleum aufbewahrt werden müssen. Die übrigen untersuchten Amalgame sind Körper, die infolge ihrer krystallinischen Structur leicht zerbröckeln und ziemlich niedere Schmelzpunkte besitzen. Einige an Quecksilber reiche Amalgame, z. B. Sn Hg, Sn Hg<sub>2</sub> und Pb Hg sonderten nach längerem Aufbewahren einige Tropfen flüssigen Amalgams ab.

Apparate und Versuchsanordnung der Mischungsversuche.

Die Versuche zur Bestimmung der specifischen Wärme wurden nach der Mischungsmethode ausgeführt. Als Mischflüssigkeit wurde bei vielen Versuchen Wasser, bei anderen Versuchen Terpentinöl, bei den Versuchen mit Alkalimetallen und Amalgamen endlich Petroleum verwendet. Terpentinöl wurde für Körper mit niedriger specifischer Wärme namentlich deshalb gewählt, weil bei den Abmessungen der benutzten Apparate die Menge der untersuchten Substanzen gewisse Grenzen nicht übersteigen durfte, und weil trotzdem wegen der geringen specifischen Wärme der Mischflüssigkeit eine genügende Temperaturänderung erzielt werden konnte. Für die Versuche mit den Alkalien und Alkali-Amalgamen musste Petroleum verwendet werden, weil sich herausstellte, dass selbst frisch destillirtes Terpentinöl auf dieselben chemisch einwirkte.

Als Calorimeter dienten zwei aus dünnem Messingblech verfertigte cylinderförmige Gefässer von 5 cm Höhe und 3,5 cm Durchmesser, deren Wasserwerthe 0,753 und 0,769 betrugen. Diese Calorimeter wurden, um sie vor äusseren Einwirkungen zu schützen, in den Deckel eines allseitig verschlossenen Holzkästchens ( $22 \times 12 \times 10$  cm) eingelassen. Als Calorimeter-Thermometer diente ein in Zehntelgrade getheiltes Quecksilber-Thermometer mit kleinem Gefässe. Dies Thermometer wurde, um den Wasserwerth der Nebentheile möglichst klein zu machen, gleichzeitig zum Umrühren der Flüssigkeit benutzt. Der Wasserwerth des eintauchenden Theiles dieses Thermometers wurde zu 0,170 bestimmt.

Zur Bestimmung der Temperaturen der abgekühlten Substanzen dienten zwei von Geissler in Bonn bezogene Weinsteinthermometer, deren Theilung bis  $-130^\circ$  reichte. Diese Thermometer waren, um ihre Angaben zu corrigen, bei drei verschiedenen Temperaturen mit einem zu diesem Zwecke besonders eingerichteten Luftthermometer verglichen worden. Die 3 Vergleichstemperaturen ( $-79^\circ$ ,  $-35^\circ$  und  $-20^\circ$ ) lagen in der Nähe der Temperaturen, bei welchen die Substanzen untersucht wurden. An den abgelesenen Temperaturen musste noch eine weitere Correction angebracht werden wegen des herausragenden Fadens, die bei der grossen Länge desselben

und bei dem oft beträchtlichen Temperaturunterschied zwischen Gefäß und Faden, manchmal  $3^{\circ}$  betrug. Zur Bestimmung dieser Correction wurde die Formel benutzt:

$$c = 0,000913 a(t - to).$$

Dabei ist  $a$  die Länge des Fadens, in Graden ausgedrückt,  $t - to$  die Temperatur-Differenz zwischen Gefäß und Faden, 0,000913 der cubische Ausdehnungs-Coefficient des Alkohols. Zur Bestimmung der Temperatur des herausragenden Fadens dienten 2 bis 3 Hülfs-Thermometer. Die Constante 0,000913 ist das Mittel aus den in den Tabellen von Landolt und Börnstein angegebenen Werthen für den cubischen Ausdehnungs-Coefficienten des Alkohols. Um die Verwendbarkeit dieser Zahl für die benutzten Thermometer zu prüfen wurden die Correctionen derselben für lange herausragende Fäden bestimmt, während ihre Gefässe sich in schmelzendem Schnee befanden. Die mit den Correctionen versehenen Ablesungen nähern sich, wie folgende Tabelle zeigt, den wirklichen Nullpunkten hinreichend, um jene Constante brauchbar erscheinen zu lassen.

Tabelle 2.

Thermometer	Länge des Fadens	Temp. des Fadens	Cor- rection	Ab- gelesen	Berechn. Nullp.	Wirk- licher Nullp.
März 1889	I	120°	— 1,69°	+ 1,7°	+ 0,01°	0,0°
	II	120°	— 1,69°	+ 1,8°	+ 0,11°	0,0°
November 1890	I	120°	15,8°	+ 1,9°	+ 0,21°	+ 0,2°
	II	120°	15,8°	— 1,69°	+ 1,9°	+ 0,21°

Wie aus den Werthen der letzten Column dieser Tabelle hervorgeht, hatten sich die Nullpunkte der beiden Alkohol-Thermometer im Laufe der Untersuchungen etwas verschoben. Dieselbe Erscheinung zeigte das Calorimeter-Thermometer, dessen Nullpunkt während des ersten Winters bei  $+ 0,56^{\circ}$ , im zweiten Winter dagegen bei  $+ 0,61^{\circ}$  lag. Diese Nullpunkts-Aenderungen der Thermometer wurden bei den Rechnungen berücksichtigt.

Die zu untersuchenden Substanzen wurden erwärmt, resp. abgekühlt in Reagenzröhren von ungefähr 1,5 cm Durchmesser.

Um die Temperatur im Inneren dieser Röhren bestimmen zu können, waren die 2 Alkohol-Thermometer und, für Versuche mit erwärmten Substanzen, 2 Quecksilber-Thermometer derart mit Watte umwickelt, dass sie, in die Röhren hereingeschoben, deren Hohlraum grössttentheils ausfüllten. Die Gefäße der Thermometer waren nicht bewickelt; es blieb also zwischen ihnen und der Röhrenwand ein kleiner Raum frei zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanz. Bei den Erwärmungs-Versuchen wurden die beschriebenen Reagenzröhren in einen entsprechend eingerichteten Dampf-Erhitzungs-Apparat gebracht und dort so lange der Einwirkung der Wasserdämpfe überlassen, bis die Thermometer im Innern constante Temperatur anzeigen.

Zu den Abkühlungs-Versuchen wurden zwei Arten von Kälte-Mischungen und feste Kohlensäure verwendet. Um eine Temperatur von  $-20^{\circ}$  zu erzielen, wurde eine Mischung nach gleichen Gewichtstheilen aus Schnee oder gestossenem Eis und Chlornatrium hergestellt. Diese Kälte-Mischung zeichnete sich durch grosse Constanz der Temperatur aus. Zur Erzeugung einer Temperatur in der Nähe von  $-40^{\circ}$  diente eine Mischung von 10 Gewichtstheilen krystallisierten Chlorcalciums mit 7 Gewichtstheilen Schnees oder fein geschabten Eises. Die Temperatur dieser Kälte-Mischung war nicht so lange constant, wie die der oben beschriebenen; doch behielt sie die tiefste Temperatur immerhin etwa 30 Minuten lang, eine Zeit, die genügte, um die zu untersuchenden Körper auf diese Temperatur zu bringen. Zur Abkühlung auf noch tiefere Temperaturen diente feste Kohlensäure.

Die Versuche zur Bestimmung der specifischen Wärme nahmen folgenden Verlauf. Es sei vorausgeschickt, dass stets zwei Versuche gleichzeitig vorbereitet und rasch nach einander ausgeführt wurden; es geschah dies einmal um die hergestellten Kälte-Mischungen u. s. w. möglichst auszunutzen, dann aber auch, um stets zwei unter möglichst gleichen Verhältnissen erzielte Resultate zu erhalten. Nachdem zwei Portionen der zu untersuchenden Substanz (30—40 g) abgewogen und in der beschriebenen Weise in die Reagenzröhren gefüllt waren, wurden letztere in dem Erhitzungs-Apparat erwärmt, oder in der Kälte-Mischung oder in Kohlensäure abgekühlt. Während

dieser Zeit wurden die Calorimeter mit abgewogenen Mengen der Mischflüssigkeit gefüllt. Wenn bei den Abkühlungs-Versuchen der Stand der Thermometer sich nicht mehr änderte, wurde die Calorimeter-Flüssigkeit auf eine etwas höhere Temperatur erwärmt, als die Umgebung zeigte und der Gang der Abkühlung in Intervallen von je 30 Sec. beobachtet. Aus dieser Vorbeobachtung wurde die Temperatur der Calorimeter-Flüssigkeit im Augenblick der Mischung bestimmt. Die Mischung erfolgte mit wenigen Ausnahmen genau 30 Sec. nach der letzten Ablesung des Thermometers. Der Vorgang der Mischung selbst erforderte nur eine Zeit von 3—4 Sec.; man konnte also den Fehler der durch Erwärmen der Substanz während dieser kurzen Zeit entstand, ausser Betracht lassen. Nach dem Einwerfen der Substanz wurde unter fortwährendem Umrühren die Temperatur nach je 15 Sec. abgelesen. Sobald das Minimum der Temperatur eingetreten war, wurde der zweite Versuch begonnen. Die Versuche mit erhitzter Substanz wurden in derselben Weise angestellt.

Die ersten Versuche hatten gezeigt, dass das Temperatur-Maximum des Calorimeters in der Regel nach 60—90 Sec., das Minimum nach 90—150 Sec. eintrat. Wegen dieses verhältnissmässig raschen Ausgleiches der Temperaturen wurde von einer genaueren Correctur der Endtemperatur abgesehen und nur der sogenannte Rumford'sche Kunstgriff<sup>1)</sup> angewendet. Zu diesem Zwecke wurde die Anfangs-Temperatur des Calorimeters so gewählt, dass sie sich um  $\frac{2}{3}$  der erwarteten Temperatur-Aenderung über oder unter der Umgebungs-Temperatur befand.

Die Versuche nach der Mischungs-Methode ergeben folgende in Tabelle 3 und 4 zusammengestellten Resultate.

Die unter „berechnet“ aufgeföhrten Werthe sind nach dem Neumann'schen Mischungsgesetz berechnet.

---

1) Müller-Pfaundler, Lehrbuch d. Physik. 2. p. 298.

Tabelle 3.  
Specifiche Wärme der reinen Metalle.

Name	Im Wasser-dampfbade erwärmt	In Kohlensäure gekühlt	Bemerkungen
Kupfer	0,09307	0,09041	kleine Stückchen v. dickem Kupferdraht Mischflüssigkeit: Wasser. Bède f. u. zwischen 0° u. 100°: 0,09331.
	0,09278	0,09014	
	0,09334		
Zinn (chemisch rein)	0,05578	0,05453	Mischflüssigkeit: Terpentinöl. Bunse fand zwischen 0° u. 100°: 0,0559.
	0,05554	0,05373 0,45421	
Zink	0,09676	0,09460	Mischflüssigkeit: Wasser. Bunsen w. schen 0° u. 100°: 0,0935.
	0,09595	0,09570	
Blei (chemisch rein)	0,03166	0,02928	Mischflüssigkeit: Terpentinöl. Regnau fand zwischen + 48° u. + 19°: 0,0315 + 11° u. - 78°: 0,03065.
	0,03171	0,02948	
Platin (Blechstreifen)	0,03298	0,03037	Mischflüssigkeit: Terpentinöl. Vielle fand zwischen + 10° u. + 100°: 0,032.
	0,03292		
Wismuth	0,03119	0,02983	Mischflüssigkeit: Wasser. Kopp zwischen + 48° u. + 20°: 0,0365
	0,03155	0,03025	
Antimon	0,05077	0,05198	Mischflüssigkeit: Wasser. Bunsen zwischen 0° u. 100°: 0,0495 Bède " 0° u. 100°: 0,0486.
	0,05070	0,05098	
	0,05078	0,05279	
	0,05082	0,05073	
	0,05041	0,05226	
Cadmium	0,05638	0,05581	Mischflüssigkeit: Wasser. Bunsen zwischen 0° u. 100°: 0,0548.
	0,05698	0,05704	
	0,05661		
	0,05596		
	0,05705		
Natrium	0,05720	0,05805	Mischflüssigkeit: Petroleum. Regnau zwischen - 28° u. - 6°: 0,2934.
	0,2823	zwisch. - 79,5°	
	0,2836	u. + 17°	
Kalium	0,1639	zwisch. - 78,5° u.	Mischflüssigkeit: Petroleum. Regnau zwischen - 78° u. 0°: 0,16551.
	0,1685	+ 23,3°	

#### Discussion der Resultate.

Tabelle 3 enthält die specifischen Wärmen der verwendeten Metalle. Die Werthe für Kupfer mussten bestimmt werden, weil mit Hälfe des Kupfers die specifische Wärme des benutzten Terpentinöles und Petroleum ermittelt wurde. Platin wurde untersucht, um an einem bei gewöhnlicher Temperatur von seinem Schmelzpunkte möglichst weit entfernten Metalle die Brauchbarkeit der Methode controlliren zu können;

auch war bisher eine Bestimmung der specifischen Wärme des Platins bei niederen Temperaturen noch nicht veröffentlicht. Die Tabelle zeigt, dass die specifische Wärme der meisten untersuchten Metalle mit abnehmender Temperatur kleiner wird. Bemerkenswerthe Ausnahmen machen nur Antimon und Cadmium, deren specifische Wärme zwischen  $-78^{\circ}$  und  $+20^{\circ}$  grösser gefunden wurde, als zwischen  $+100$  und  $+20^{\circ}$ . Dies abweichende Verhalten liesse sich vielleicht erklären, wenn man nachweisen könnte, dass durch Abkühlen auf tiefe Temperaturen allotrope Modificationen dieser Metalle entstünden, wie sie für Zinn von Rammelsberg<sup>1)</sup> nachgewiesen sind. Dabei muss ich allerdings bemerken, dass ich bei einer Zinnprobe einen Uebergang in eine allotrope Modification durch Einwirkung tiefer Temperaturen nicht habe beobachtet können. Die allotropen Modificationen des Zinns sind durch verschiedenes Aussehen, aber auch durch verschiedene Dichte und specifische Wärme (Bunsen<sup>2)</sup>) charakterisiert. Ein Stück frisch

Tabelle 4.  
Specifische Wärme der Legirungen und Amalgame.

A. Legirungen.

Name und Zusammensetzung	im Wasserbade erwärmt	in Kohlensäure gekühlt	Bemerkungen
Rose'sche Leg. 48,90 g Bi + 27,54 g Pb + 23,56 g Sn	89,7° 0,0555 87,9° 0,0549	-76,9° 0,0360 -77,9° 0,0351	Mittelwerth in Kohlensäure: 0,03555. Berechneter Werth: 0,03554.
Wood'sche Leg. Zusammensetzung unbekannt	89,9° 0,0617 88,7° 0,0574	-71,6° 0,0366 -72,4° 0,0356 -78,1° 0,03613 -75,2° 0,03606	Weil die Zusammensetzung unbekannt war, konnte die spec. Wärme nicht berechnet werden
D'Arct'sche Leg. 49,25 g Bi + 21,21 g Sn + 27,55 g Pb	86,9° 0,0583 84,6° 0,0584	-68,7° 0,0341 -67,5° 0,0336	Mittelwerth in Kohlensäure: 0,03485. Berechneter Werth: 0,03438.
Zinn-Cadmium Cd Sn <sub>2</sub>	im Dampfbade erwärmt 0,05606 0,05597 0,05600	-77,0° 0,05537	Berech. Werth: 0,05489 in Kohlensäure: 0,05537.

1) Rammelsberg, Berl. Ber. d. Ch. Ges. 13. p. 1738. 1880 Juli-December.

2) Bunsen, Pogg. Ann. 141. p. 1870.

## B. Amalgame.

## I. Zinn - Amalgame.

Nummer und Zusammensetzung	im Dampfbad erwärmt	in Kälteinschung gekühlt	in Kohlensäure gekühlt	Bemerkungen
<b>1. Amalgame I.</b> Zusammensetzung nicht genau bekannt; ungefähr Sn Hg	0,0721 0,0725	- 32,1° 0,0418 - 34,4° 0,0427 - 30,8° 0,0414 - 31,1° 0,0412 - 37,2° 0,0680	- 60,1° 0,0609 - 68,7° 0,0619 - 79,0° 0,0572	ber.: <b>0,04122.</b> Mittelwert zwischen - 30° und + 15° <b>0,04083.</b>
	- 38,4° 0,0701 - 40,3° 0,0716 - 40,8° 0,0718 - 40,9° 0,0644 (?) - 42,9° 0,0713			
<b>2. Amalgame II.</b> Sn Hg (beide chemisch rein)	0,0716 0,0731 0,0695 0,0725 0,0710 0,0697	- 21,7° 0,0411 - 31,8° 0,0397 - 31,2° 0,0401 - 31,8° 0,0409 - 31,8° 0,0426 - 32,3° 0,0400 - 32,8° 0,0408 - 33,3° 0,0407 - 31,7° 0,0389 - 33,0° 0,0403 - 33,9° 0,0440	- 34,8° 0,0506 - 36,6° 0,0595 - 38,8° 0,0661 - 39,6° 0,0663 - 41,2° 0,0683 - 45,3° 0,0638 - 46,6° 0,0656	in Kohlensäure nicht untersucht Mittelw. für - 30° und + 15° ber.: <b>0,04083.</b>
				Mittel   0,04083

3. Amalgam III. $\text{Sn}_4\text{Hg}$ (beide chemisch rein)	0,0742 0,0730 0,0738 0,0736 0,0739	- 18,2° 0,0443 - 19,3° 0,0438 - 24,8° 0,0422 - 25,8° 0,0386 (?) - 30,3° 0,0415	- 35,8° 0,0613 - 36,1° 0,0573 - 36,4° 0,0626 - 37,2° 0,0676	- 74,3° 0,0603 - 73,9° 0,0599	ber.: <b>0,041122.</b> Mittelwerth zwischen - 25° und + 15° <b>0,04218.</b>
4. Amalgam IV. $\text{Sn}_3\text{Hg}$ (beide chemisch rein)	0,0657 0,0647	Mittel 0,04218 - 19,2° 0,0468 - 19,8° 0,0480 - 27,3° 0,0444 - 27,6° 0,0450	- 39,4° 0,0606 - 42,2° 0,0609 - 36,0° 0,0528 - 34,9° 0,0528	- 74,8° 0,0560 - 74,7° 0,0563 - 75,0° 0,0569	ber.: <b>0,04715.</b> Mittelwerth zwischen - 24° und + 15° <b>0,04605.</b>
5. Amalgam V. $\text{Sn}_2\text{Hg}$ (beide chemisch rein)	0,0574 0,0583	Mittel 0,04605 - 20,3° 0,0495 - 25,9° 0,0483 - 25,9° 0,0481 - 26,9° 0,0461	- 34,9° 0,0528 - 36,0° 0,0528	- 64,4° 0,0560 - 73,5° 0,0531	ber.: <b>0,04693.</b> Mittelwerth zwischen - 23° und + 15° <b>0,04800.</b>
6. Amalgam XI. $\text{Sn}_4\text{Hg}$ (beide chemisch rein)	0,05841 0,05871	Mittel 0,04800 - 30,42° 0,04914 - 30,42° 0,04934 Mittel 0,04924	- 47,68° 0,05900 - 48,07° 0,05700	- 78,48° 0,05347 - 75,70° 0,05408	ber.: <b>0,04831.</b> Mittelwerth zwischen - 30° und + 15° <b>0,04924.</b>
7. Amalgam XII. $\text{Sn}_5\text{Hg}$ (beide chemisch rein)	0,05568 0,05514	- 16,51° 0,05088 - 16,15° 0,04988 Mittel 0,05039	- 38,44° 0,05220 - 42,91° 0,05168	- 77,82° 0,05090 - 77,29° 0,05072	ber.: <b>0,04903.</b> Mittelwerth zwischen - 16° und + 15° <b>0,05039.</b>
8. Amalgam VI. $\text{Sn}_2\text{Hg}$ (beide chemisch rein)	0,0799 0,0715 0,0741 0,0709	- 21,3° 0,0411 - 26,1° 0,0377 - 26,1° 0,03940	- 43,6° 0,0768 - 42,7° 0,0779	- 56,7° 0,06438 - 69,3° 0,0674	ber.: <b>0,03818.</b> Mittelwerth zwischen - 23° und + 15° <b>0,03940.</b> , sehr weiches Amalgam, bei 100° fast vollständig flüssig.

## II. Blei-Amalgame.

Nummer und Zusammensetzung	im Dampfbade erhitzt	in Kältemischung gekühlt	in Kohlensäure gekühlt	Bemerkungen
9. Amalgam VII. PbHg (beide chemisch rein)	0,0422 0,0425	- 21,7° 0,0355 - 21,5° 0,0352 - 33,2° 0,0340 - 33,6° 0,0336	- 40,7° 0,0397 - 42,7° 0,0441	- 65,1° 0,0433 - 68,8° 0,0437
Mittel	0,03458			ber.: 0,03152, Mittelwerth: 0,03458. Regnault: für das Amalgam Pb Hg: gefunden zwischen 100° u. 20° 0,03897, ber.: 0,03234.
10. Amalgam VIII. Pb <sub>3</sub> Hg (beide chemisch rein)	0,0327 0,0315 0,0324 0,0329 0,0328	- 20,8° 0,0314 (?) - 20,6° 0,0343 - 20,9° 0,0344 - 21,1° 0,0341 - 26,4° 0,0324 - 25,8° 0,0320 - 33,9° 0,0357 - 35,4° 0,0336	- 55,9° 0,0357 - 68,0° 0,0357 - 71,7° 0,0337	ber.: 0,03094, Mittelwerth: 0,03348.
Mittel	0,03348			
11. Amalgam XIII. 46,16 Proc. Pb + 53,84 Proc. Hg ungefähr Pb <sub>1</sub> Hg <sub>10</sub>		- 30,44° 0,03312 - 31,71° 0,03432	- 77,52° 0,04303 - 76,54° 0,04210	ber.: 0,03165, Mittelwerth: 0,03372.
Mittel	0,03372			
12. Amalgam X. Pb <sub>7</sub> Hg <sub>8</sub>	0,03069 0,03113	- 34,4° 0,03088 - 34,3° 0,03082	- 73,4° 0,03032 - 74,0° 0,03034	ber.: 0,03058, Mittelwerth: 0,03050.
Mittel	0,03050			

III. Zink - Amalgame.		IV. Amalgame der Alkalien.	
13. Amalgam XVI. Zn <sub>3</sub> Hg <sub>4</sub>	im Dampfbade nicht untersucht	- 21,67° 0,054400 - 21,71° 0,054366 <b>Mittel</b> 0,05418	- 79,58° 0,06437 - 78,89° 0,06545 ber.: 0,04547, Mittelwerth: 0,05418.
14. Amalgam IX. Zn Hg		- 21,13° 0,0552 - 21,37° 0,0552 - 30,90° 0,0540 - 32,7° 0,0567 <b>Mittel</b> 0,05528	- 66,8° 0,0639 - 73,9° 0,0632 ber.: 0,04862, Mittelwerth: 0,05528.
15. Amalgam XIV. Zn <sub>3</sub> Hg		- 33,64° 0,06790 - 29,94° 0,06620 - 45,58° 0,06586 <b>Mittel</b> 0,06705	- 78,39° 0,06544 - 77,61° 0,06427 ber.: 0,05787, Mittelwerth: 0,06705,
16. Natrium-Amal- gam 10 Proc. Na enthaltend	im Wasserh.	- 21,65° 0,053887 - 21,37° 0,05396 - 39,91° 0,05113 - 39,43° 0,05076 - 77,37° 0,05167 - 77,04° 0,05213	Für die Na-Amalgame wurde die specifische Wärme nicht berechnet, weil ihre Zusam- mensetzung nicht genau durch Analysen bestimmt war.
17. Natrium-Amal- gam 3 Proc. Na enthaltend	nicht untersucht	- 20,52° 0,03788 - 20,76° 0,03818 - 79,28° 0,04050 - 79,59° 0,04230	
18. Kalium-Amal- gam 9,98 Proc. K enthaltend		- 20,90° 0,04491 - 22,30° 0,04501 - 78,82° 0,04344 - 79,27° 0,04397 <b>Mittel</b> 0,04496	ber.: 0,04541, Mittelwerth: 0,04496.

umgeschmolzenen Zinns wurde halbiert und die Dichte beider Theile bestimmt, nachdem das eine Stück 3 Stunden lang auf  $-80^{\circ}$  abgekühlt worden war. Die Dichte des letzteren betrug 7,268, des ersteren 7,304. Da diese Zahlen keine erhebliche Verschiedenheit zeigen, so kann man annehmen, dass bei der viel kürzeren Abkühlungszeit der Versuche mit den Amalgamen das Zinn keine Änderung seiner molecularen Structur erlitten, die Erscheinung also bei meinen Versuchen keine Rolle gespielt hat.

Die specifische Wärme des Natriums, zwischen  $-79^{\circ}$  und  $+17^{\circ}$  zu 0,2829 gefunden, ist etwas kleiner als der Werth Regnault's<sup>1)</sup> (0,2934); dabei muss man aber bedenken, dass Regnault's Werth für ein Temperaturintervall von  $-28^{\circ}$  bis  $-6^{\circ}$  gilt und deshalb grösser sein muss als der zwischen  $-80^{\circ}$  und  $+15^{\circ}$  bestimmte Werth. Das Mittel aus den zwei Werthen für Kalium zeigt genügende Uebereinstimmung mit dem Regnault'schen Werthe.

In Tabelle 4 sind unter A die Werthe der specifischen Wärmen einiger Legirungen angeführt. Alle diese Legirungen haben bei hohen Temperaturen grössere specifische Wärme als bei tiefen Temperaturen. Der Unterschied in den Werthen der specifischen Wärme ist bei den drei ersten Legirungen (D'Arcet, Rose Wood), deren Schmelzpunkte in der Nähe von  $90^{\circ}$  liegen, sehr erheblich; die Zinn-Cadmiumlegirung, die einen höheren Schmelzpunkt besitzt, zeigt einen viel geringeren Unterschied der Werthe der specifischen Wärme. Zum Theil mag dies auch eine Folge des erwähnten abweichenden Verhaltens des Cadmiummetalles sein. In der letzten Column dieser Tabelle sind die nach dem Mischungsgesetze berechneten Werthe der specifischen Wärme mit den bei tiefen Temperaturen beobachteten Werthen zusammengestellt. Die Berechnung dieser Zahlen geschah nach der Formel:

$$C = \frac{m_1 c_1 + m_2 c_2 + m_3 c_3}{m_1 + m_2 + m_3}.$$

In diese Formel wurden die Werthe der specifischen Wärme der Bestandtheile eingesetzt, welche für das Tempe-

1) Regnault, Pogg. Ann. 98. p. 396. 1856.

raturintervall  $-80^\circ$  bis  $+15^\circ$  gefunden waren (Tabelle 3). Die so berechneten Werthe stimmen mit den beobachteten Werthen hinreichend überein, sodass das Mischungsgesetz (Neumann'sches Gesetz) auch für diese leicht schmelzbaren Legirungen als gültig anzusehen ist, sobald es sich um Temperaturen handelt, die genügend weit vom Schmelzpunkte entfernt sind.

Eine ganz ähnliche Erscheinung, wie die besprochenen Legirungen sie darbieten, zeigen auch die Amalgame. Die Werthe für die spezifische Wärme derselben zwischen  $+100^\circ$  und  $+15^\circ$  sind bedeutend grösser als die zwischen  $-30^\circ$  und  $+15^\circ$ . Dass auch hier die Nähe des Schmelzpunktes ( $\text{SnHg}_2$  und  $\text{Zn}_3\text{Hg}_4$  sind bei  $100^\circ$  flüssig,  $\text{PbHg}$ ,  $\text{SnHg}$  weich) dieselbe Rolle spielt, scheint mir besonders daraus hervorzugehen, dass die spezifischen Wärmen zwischen  $-30^\circ$  und  $+15^\circ$ , also in grösserer Entfernung vom Schmelzpunkte, sich den nach dem Mischungsgesetz berechneten bedeutend nähern, zum Theil sogar mit ihnen gut übereinstimmen. (Tab. 4 Col. 5.) Die berechneten Werthe wurden aus derselben Formel gewonnen wie oben. Als spezifische Wärme der zweiten Componente der Amalgame wurde dabei der Werth eingesetzt, der sich aus den in Tabelle 3 enthaltenen Beobachtungen für eine mittlere Temperatur  $-10^\circ$  ableiten lässt. Für Zinn war z. B. gefunden worden:

Sp.W. zwischen  $+100^\circ$  u.  $+20^\circ$  oder sp. W. bei d. mittl. Temp.  $+60^\circ$ : 0,05564  
 " " "  $-80^\circ$  "  $+14^\circ$  " " " " "  $-33^\circ$ : 0,05416

Bei einer Aenderung der mittleren Temperatur um  $93^\circ$  ändert sich demnach die spezifische Wärme des Zinns um 0,00148. Daraus findet man, lineare Abhängigkeit vorausgesetzt, die spezifische Wärme für  $-10^\circ$  zu 0,05452.

Die spezifische Wärme des Quecksilbers für eine mittlere Temperatur von  $-10^\circ$  wurde aus den Angaben Milthaler's<sup>1)</sup> berechnet, der dafür aus seinen Versuchen die Formel ableitete:

$$c_t = 0,033266 - 0,0000092 t.$$

Man findet  $c_{-10^\circ} = 0,03336$ , welcher Werth in die Rechnungen einging.

1) Milthaler, Wied. Ann. N. F. 36. p. 897. 1889.

Ausser der erwähnten Abnahme der specifischen Wärme mit der Temperatur zeigen die Amalgame, wie die Tabellen lehren, noch eine andere, auf den ersten Blick sehr auffallende Erscheinung, nämlich ein plötzliches Ansteigen der specifischen Wärme, sobald die Anfangstemperatur unter  $-40^{\circ}$  gelegen ist. Dieser Sprung in den Werthen der specifischen Wärme ist bei allen Amalgamen eingetreten mit Ausnahme von Pb, Hg<sub>2</sub>, Zn<sub>2</sub>Hg, des 10 procent. Na-Amalgames und des 9,58 procent. K-Amalgames. Sein Betrag ist, wie Tabelle 4 b leicht erkennen lässt, von dem Quecksilbergehalte des Amalgames abhängig.

Dies Verhalten legte die Vermuthung nahe, dass bei einer Temperatur, die sich dem Gefrierpunkte des Quecksilbers nähert, ein Theil des in dem Amalgame enthaltenen Quecksilbers erstarrt und dass die zur Schmelzung dieses Anteiles nötige Wärme den Werth der beobachteten Wärmeaufnahme erhöht. Zur Prüfung dieser Vermuthung wurden für eine Anzahl der Versuche, bei welchen die Amalgame durch feste Kohlensäure abgekühlt worden waren, die aufgenommenen Wärmemengen berechnet. Diesen Berechnungen wurde zunächst die Annahme zu Grunde gelegt, dass die Amalgame einfache Gemische der sie zusammensetzenden Körper seien und dass diese letzteren dabei die gleichen specifischen Wärmen besitzen, wie in reinem Zustande. Ausserdem wurde angenommen, dass alles Quecksilber der Amalgame bei  $-40^{\circ}$  erstarre. Die aufgenommene Wärmemenge würde unter diesen Voraussetzungen ausgedrückt werden durch die Formel:

$$W = m_1 c_1 (T - t) + m_2 (c_2 \{T + 40\} - c_2^1 \{40 + t\}) - 2,82$$

In dieser Formel bedeuten  $m_1$  und  $c_1$  Gewicht und specifische Wärmen (zwischen den benutzten Temperaturgrenzen) des festen Metalles,  $m_2$  das Gewicht des Quecksilbers, 2,82 seine Schmelzwärme. Ferner bedeuten  $c_2$  und  $c_2^1$  die specifische Wärme des Quecksilbers in festem und flüssigem Zustande,  $T$  und  $t$  die Anfangs- und Endtemperatur,  $-40^{\circ}$  die Gefriertemperatur des Quecksilbers.

Nach dieser Formel wurden für die Versuche mit Zinn- und Bleiamalgamen zwischen  $T = -80^{\circ}$  und  $t = +20^{\circ}$  die aufgenommenen Wärmemengen berechnet. In der folgenden Tabelle 5 sind diese Werthe für die Bleiamalgame in der

dritten Columne enthalten; Columne 4 enthält die bei den betreffenden Versuchen beobachteten Werthe, Columne 5 die Differenzen beider.

Tabelle 5.

Amalgame	Nr. des Vers.	ber. W.	beob. W.	Differenz	Diff. 2,82	$m : \frac{\text{Diff.}}{2,82}$	Mittel
PbHg	I	130,34	113,94	+ 17,40	6,17	2,93	3,16
	II	128,41	113,58	+ 14,83	5,26	3,26	
Pb <sub>2</sub> Hg	I	97,77	78,50	+ 19,27	6,83	3,37	3,16
	II	127,41	103,29	+ 24,12	8,55	9,04	
Pb <sub>11</sub> Hg <sub>10</sub>	III	99,99	84,47	+ 15,52	5,50	3,79	3,16
	I	206,95	188,14	+ 18,81	6,67	3,26	
	II	205,76	181,14	+ 24,62	8,73	2,50	

Aus Columne 5 ergibt sich, dass in allen Fällen die berechneten Werthe zu gross sind, da alle Differenzen positiv sind. Aus der Existenz dieser positiven Differenzen kann man den Schluss ziehen, dass die oben gemachte Voraussetzung, „alles Quecksilber der Amalgame erstarrte bei  $-40^{\circ}$ “ nicht zutrifft. Aus der Grösse der Differenz lässt sich dann aber die Menge Quecksilber berechnen, die in jedem einzelnen Falle nicht erstarrt war, indem man sie durch die Schmelzwärme des Quecksilbers (2,82) dividirt. Diese Quotienten sind in Columne 6 enthalten. Columne 7 enthält endlich das Verhältniss der in den einzelnen untersuchten Portionen enthaltenen Bleimengen  $m$  zu den Mengen des nicht erstarrten Quecksilbers Differenz/2,82. Man sieht, dass dies Verhältniss ein ziemlich constantes ist, was um so mehr bemerkt werden muss, als die einzelnen Versuche mit verschiedenen Mengen und mit drei ganz verschieden zusammengesetzten Amalgamen angestellt worden sind.

Die Constanz dieses Verhältnisses, welche also bedeutet, dass immer eine durch die jeweilig vorhandene Menge Blei bestimmte Menge Quecksilber an der Erstarrung nicht teilnimmt, legte die Vermuthung nahe, dass zwischen Blei und Quecksilber eine innigere Verbindung nach dem gefundenen Verhältniss bestehen könnte. Diese Vermuthung gab Anlass zur Herstellung und Untersuchung des Amalgames Pb, Hg<sub>2</sub>. Es muss gleich hier bemerkt werden, dass dies Analgam nicht dem gefundenen Verhältniss 3,16, sondern dem Verhältniss

3,6 entspricht. Dies kommt daher, dass erstens zur Zeit der Herstellung jenes Amalgames das Amalgam  $Pb_{11}Hg_{10}$  noch nicht untersucht war, und dass zweitens in Folge einer damals noch nicht ermittelten Thermometer-Correction die Werthe der berechneten Wärmemengen etwas zu klein gefunden wurden. Wenn nun auch das dem richtigeren Verhältniss 3,16 ziemlich genau entsprechende Amalgam  $Pb_6Hg_2$  nicht untersucht worden ist, so sollen hier doch noch einige Folgerungen angeführt werden, die aus dem Verhalten des Amalgames  $Pb_7Hg_2$  gezogen werden können. Letzteres war, wie oben bemerkt, zunächst hergestellt worden um feststellen zu können, dass in ihm wirklich kein Erstarren des Quecksilbers stattfinde. In Tabelle 4 zeigt die spezifische Wärme von  $Pb_7Hg_2$  nicht den für die übrigen Blei-Amalgame charakteristischen Sprung, sondern eine stetige Abnahme der spezifischen Wärme mit der Anfangs-Temperatur.

Man könnte einwenden, dass die Steigerung des Werthes der spezifischen Wärme durch Gefrieren des Quecksilbers wegen des verhältnismässig geringen Gehaltes an diesem Metall zu klein sei, als dass sie noch bemerkt werden könnte. Dagegen zeigt wieder die Rechnung, dass die bei dem Erstarren des Quecksilbers auftretenden Wärmemengen eine ziemlich bedeutende Grösse erreichen würden. In den 2 Kohlensäure-Versuchen mit  $Pb_7Hg_2$  traten folgende Wärmemengen auf:

Tabelle 6.

W ber.	W beob.	[W ber.]
100,29	82,04	81,83
101,47	83,40	83,15

Die in Col. 1 stehenden Wärmemengen wurden nach der oben angegebenen Formel berechnet; in Col. 2 stehen die beobachteten Werthe, während in der 3. Col. unter [W ber.] die Wärmemengen stehen, welche man aus obiger Formel gewinnt, wenn man das Glied mit dem Factor 2,82 ganz weglässt, wenn man also annimmt, dass überhaupt kein Quecksilber erstarre. Die gute Uebereinstimmung der Werthe in Col. 2 u. 3 beweist die Richtigkeit der gemachten Annahme. Dies Verhalten des Amalgames  $Pb_7Hg_2$  lässt sich somit dahin deuten, dass in ihm alles Quecksilber mit dem Blei zu einer

Verbindung vereinigt sei und aus diesem Grunde die Fähigkeit verloren habe, für sich zu erstarren oder auszufrieren. Nach dem hierdurch die Existenz einer Verbindung Blei-Quecksilber und zwar  $Pb_7 Hg_2$  (oder richtiger  $Pb_6 Hg_2$ ) wahrscheinlich gemacht war, lag es nahe, ihr Vorhandensein auch in den anderen Amalgamen anzunehmen; man hätte sich also die Entstehung dieser an Quecksilber reicher Amalgamen so zu denken, dass zunächst alles vorhandene Blei mit einer entsprechenden Menge Quecksilber jene Verbindung eingehe und dass diese Verbindung sich dann in dem überschüssigen Quecksilber löse.

Um die Richtigkeit dieser Anschauungsweise zu prüfen, wurden für alle mit Blei-Amalgamen zwischen  $-80^\circ$  und  $+80^\circ$  angestellten Versuche die Wärmemengen in noch anzugebender Weise berechnet und mit den beobachteten Wärmemengen in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 7.

Analgem	Nr. des Versuches	W beob.	W ber.
Pb Hg	I	113,94	117,35
"	II	113,58	114,39
Pb <sub>2</sub> Hg	I	78,50	80,44
"	II	103,29	108,90
Pb <sub>11</sub> Hg <sub>10</sub>	III	84,47	85,37
"	I	188,14	190,56
"	II	181,14	189,43

Die Art und Weise der Berechnung möge folgendes Beispiel erläutern.

Bei Versuch II mit dem Amalgam Pb Hg waren 33,73 g Amalgam benutzt worden. Die 33,73 g Amalgam enthielten:  $33,73 \times 0,519 = 17,17$  g Blei, welche wie man annahm, sich mit  $17,17 \times 0,276 = 4,74$  g Quecksilber zu 21,91 g der Verbindung Pb, Hg<sub>2</sub> vereinigt hatten. Ausserdem waren noch  $33,73 - 21,91 = 11,82$  g freies Quecksilber in der untersuchten Portion. Die Anfangs-Temperatur war  $-68,3^\circ$ , die End-Temperatur  $+9,00^\circ$  gewesen. 21,91 g Pb, Hg<sub>2</sub> hatten zur Erwärmung um  $77,3^\circ$  nöthig die Wärmemenge:  $21,91 \times 0,0303 \times 77,3 = 51,12$ . (d. spec. W. des Pb, Hg<sub>2</sub> = 0,0303). 11,82 g Quecksilber brauchen zur Erwärmung von  $-68,3^\circ$  auf  $-40^\circ$  die Wärmemenge  $11,82 \times 0,0319 \times 28,3 = 10,67$ : zum Schmelzen:  $11,82 \times 2,82 = 33,33$  und um die Temperatur  $+9,00^\circ$  zu erreichen,  $11,82 \times 0,0333 \times 49,0 = 19,27$ .

Die Wärmemenge  $W$  setzt sich also zusammen aus:

$$51,12 + 10,67 + 33,33 + 19,27 + 114,39.$$

Die so gewonnenen Zahlen kommen den wirklich beobachteten Werthen ziemlich nahe und rechtfertigen die oben ausgesprochene Ansicht über die Zusammensetzung der untersuchten Blei-Amalgame aus einer Verbindung und freien Quecksilber. Ohne Zweifel würde die Uebereinstimmung noch besser sein, wenn die Rechnungen anstatt der in ihnen supponirten Verbindung  $Pb_7Hg_2$  die Verbindung  $Pb_6Hg_2$  enthielten, die aus den angeführten Gründen leider nicht untersucht worden ist. Da bei Annahme dieser Verbindung die Bleiamalgame weniger freies Quecksilber enthalten, so würden auch die in die Rechnung eingehenden Werthe der Schmelzwärme und damit die berechneten Wärmemengen überhaupt etwas kleiner gefunden worden sein.

Wie schon erwähnt, wurden auch für die Zinnamalgame die gleichen Rechnungen ausgeführt, welche für die Bleiamalgame das Vorhandensein einer Verbindung  $Pb_6Hg_2$  erwiesen hatten, in der Hoffnung, auch eine Verbindung Zinn-Quecksilber auffinden zu können. Die nächste Tabelle enthält als Resultate dieser Rechnungen die Zahlen, die angeben, wieviel Gramm Zinn bei den einzelnen Versuchen mit 1 g Quecksilber als verbunden zu betrachten sind.

Tabelle 8.

Amalgam	Nr. des Versuches	enthält auf 1 g freies Hg
HgSn	I	2,93 g Sn
"	II	2,88 " "
HgSn <sub>2</sub>	I	5,31 " "
"	II	2,76 " "
HgSn <sub>3</sub>	I	9,42 " "
"	II	3,04 " "
HgSn <sub>4</sub>	I	3,31 " "
"	II	5,92 " "
HgSn <sub>5</sub>	I	4,09 " "
"	II	3,99 " "

Diese Zahlen kann man nicht als constant betrachten; man könnte aus ihnen vielleicht den Schluss ziehen, dass drei verschiedene Verbindungen bestehen, deren Zusammensetzung

sich nach den Gewichtsverhältnissen 1 g Hg 3 g Sn, 1 g Hg 6 g Sn und 1 g Hg 9 g Sn vollzöge.

Bei dieser Annahme würde es aber schwer verständlich sein, weshalb in einem und demselben Amalgame unter denselben Umständen verschiedene Verbindungen auftreten.

Im Uebrigen zeigen alle untersuchten Zinn-Amalgame in dem Verlaufe ihrer specifischen Wärme den Sprung, welcher auf ein Gefrieren eines Theiles ihres Quecksilbers schliessen lässt und welcher beweist, dass selbst das Amalgam  $HgSn_3$  noch freies Quecksilber besitzt.

Für die ausserdem noch untersuchten Amalgame des Zinks, des Kaliums und des Natriums wurden keine Berechnungen angestellt. Eine Betrachtung der in Tabelle 4 enthaltenen Werthe der specifischen Wärme der Zinkamalgame zeigt, dass  $Zn_3Hg_4$  und  $ZnHg$  den charakteristischen Sprung aufweisen, während die specifische Wärme von  $Zn_2Hg$  stetig abnimmt. Dies beweist, dass auch in den Zink-Amalgamen eine Verbindung vorhanden ist, neben welchen in den Amalgamen  $Zn_3Hg_4$  und  $ZnHg$  noch freies Quecksilber besteht, während in  $Zn_2Hg$  alles Quecksilber gebunden ist.

Dieselbe Erscheinung zeigt sich bei den beiden untersuchten Natrium-Amalgamen. Auch hier kann man annehmen, dass das 3 prozentige Amalgam wegen der Steigerung seiner specifischen Wärme noch freies Quecksilber besitze, während das 10 prozentige Amalgam, dessen specifische Wärme stetig abnimmt, alles Quecksilber zu einer Verbindung verbraucht zu haben scheint.

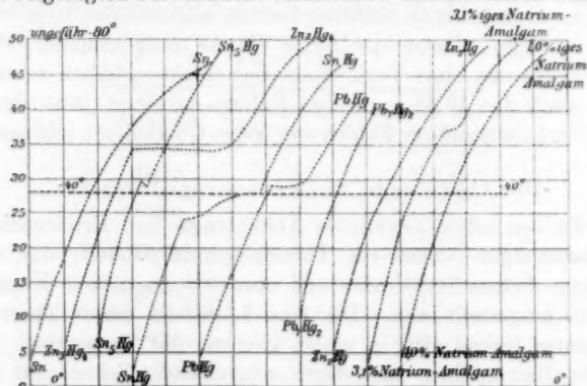
Auch das 10,58 prozentige Kalium-Amalgam lässt durch sein Verhalten auf das Fehlen von freiem Quecksilber schliessen.

#### *- Die Abkühlungs- und Erwärmungs-Versuche.*

Zu den schon erwähnten Abkühlungs- und Erwärmungs-Beobachtungen wurde ein Thermoelement benutzt, das aus 0,5 mm dickem Stahldrahte und etwa 0,2 mm dickem Kupferdrahte hergestellt war. Die eine Löthstelle dieses Thermoelementes befand sich in einem kleinen, mit Terpentinöl gefüllten Glasrörchen, dass durch schmelzenden Schnee auf der constanten Temperatur  $0^\circ$  gehalten wurde. Die andere Löthstelle befand sich in einem Reagenzrohre von 7 cm Länge, 1 cm Durchmesser und wurde zwischen 2 etwas ausgehöhlten Stück-

chen des zu untersuchenden Amalgams befestigt. Dieses Röhrchen wurde in der Axe einer weiteren, unten zugeschmolzenen Glasröhre derart durch einen Kork festgehalten, dass es ringsum von einer ungefähr 3 mm dicken Luftsicht umgeben war. Die äussere Röhre wurde bei den Abkühlungsversuchen mit fester Kohlensäure, bei den Erwärmungsversuchen mit schmelzendem Schnee umgeben. Um eine Einwirkung des Quecksilbers der Amalgame auf die Löthstelle zu verhindern, wurde diese mit einer dünnen Schellackschicht überzogen. In den Schliessungskreis des Thermoelementes war ein passender Widerstand eingeschaltet, so dass das Fadenkreuz des Fernrohres bei einer Temperaturdifferenz der Löthstellen von  $80^{\circ}$  das Ende der Scala erreichte. Bei den Versuchen wurden zuerst beide Löthstellen auf  $0^{\circ}$  gebracht, dann die oben erwähnte weite Glasröhre mit fester Kohlensäure umgeben und die während der nun folgenden Abkühlung auftretenden Ausschläge des Galvanometers in Zeitintervallen von je 15 Sec. beobachtet.

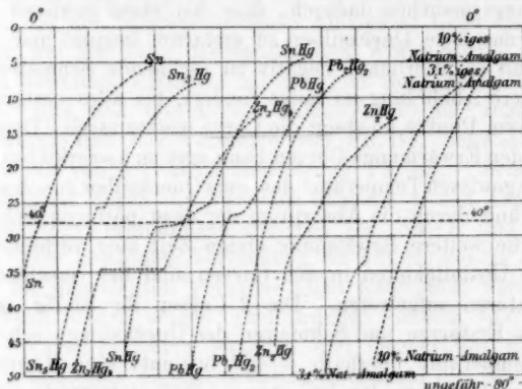
Sobald der Ausschlag des Spiegels sich nur noch ganz wenig änderte, wurde die äussere Glasröhre mit schmelzendem Schnee umgeben und nun wieder die während der Erwärmung des Analgams auftretenden Ausschläge in denselben Zeitintervallen notirt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den zwei beigefügten Curventafeln verzeichnet. Als Abscissen wurden



die einzelnen Zeitintervalle so aufgetragen, dass 1 Theilstrich einer Zeit von 15 Sec. entspricht; als Ordinaten sind bei den Abkühlungskurven die zugehörigen Ausschläge des Galvano-

meters auf den positiven Theil der Ordinatenaxe aufgetragen worden und zwar so, dass je 2 Theilstriche einem Ausschlage von 1 cm entsprechen. Bei den Erwärmungsversuchen dagegen wurden die Ausschläge auf dem negativen Theil der Ordinatenaxe verzeichnet. Um Durchkreuzungen der Curven möglichst zu vermeiden, musste für jede Curve der Nullpunkt der Coordinaten geändert werden.

Durch einen besonderen Versuch war gefunden worden, dass das Fadenkreuz des Fernrohres bei einer Temperaturdifferenz der Löthstellen von  $40^{\circ}$  auf den Theilstrich 27,9 zu stehen kam. Diese Stelle, die also bei den vorliegenden Versuchen der Temperatur  $-40^{\circ}$  entspricht, ist durch die hori-



zontale Linie bezeichnet. Um den Verlauf der Abkühlung und Erwärmung der Amalgame mit dem Verlaufe bei einem homogenen Metalle vergleichen zu können, wurde die eine Löthstelle im Inneren eines Stückes Zinn befestigt und in diesem auf  $-80^{\circ}$  abgekühlt, dann auf  $0^{\circ}$  erwärmt. Der Verlauf der beiden Curven ist ein ganz regelmässiger. Sie steigen zuerst rasch an, entsprechend den anfangs grossen Temperatur-Unterschieden des abgekühlten, bzw. erwärmten Zinnes und der Wände der äusseren Glasmöhre. Die Geschwindigkeit des Ansteigens wird aber immer kleiner, je mehr die Temperatur des Zinnes sich der Temperatur der Umgebung nähert, je kleiner also die Temperatur-Unterschiede werden.

Mach dieser Methode wurden untersucht die Amalgame:

$Zn_3$ ,  $Hg_4$ ,  $Zn_2 Hg$ ,  $Sn Hg$ ,  $Sn_5 Hg$ ,  $Pb Hg$ ,  $Pb_7 Hg_2$  3 procentiges Na-Am. und 10 procentiges Na Am.

Für  $Zn_2 Hg$ ,  $Pb_7 Hg_2$  und das 10 procentige Na Am. verlaufen beide Curvenarten ganz regelmässig und ähnlich den Zinncurven. Nichts deutet darauf hin, dass in diesen Amalgamen in der Nähe von  $-40^\circ$  ein Gefrieren oder Schmelzen von Quecksilber stattfindet. Hierdurch wird das Ergebniss der vorhergehenden Untersuchungen bestätigt, wonach diese 4 Amalgame kein freies Quecksilber enthalten.

Anders stellen sich die Curven für die übrigen Amalgame dar, denn sie alle zeigen Unregelmässigkeiten von verschiedener Ausdehnung. Diese Unregelmässigkeiten erklären sich bei den Abkühlungsversuchen dadurch, dass bei einer gewissen Temperatur das freie Quecksilber zu erstarrten beginnt und durch die hierzu erforderliche, negativ zu rechnende Schmelzwärme die weitere Abkühlung so lange hindert, bis alles erstarrt ist. Von diesem Punkte an steigt die Curve wieder rasch. Den Stillstand in den Erwärmungs-Curven kann man sich so erklären, dass bei einer gewissen Temperatur das freie Quecksilber zu schmelzen beginnt und durch die Absorption der dazu nöthigen Schmelzwärme die weitere Erwärmung einige Zeit lang verhindert.

Die Unstetigkeiten in den Curven sind bei verschiedenen Temperaturen aufgetreten. Die 2 Curven für  $Sn Hg$  zeigen, dass das Erstarren und Schmelzen des Quecksilbers schon bei einer Temperatur oberhalb  $-40^\circ$  beginnt, eine Thatssache, welche auch schon der bei etwa  $-36^\circ$  eintretende Sprung der specifische Wärmewerthe dieses Amalgames erkennen liess.  $Pb Hg$  und  $Sn_5 Hg$  lassen das in ihnen enthaltene freie Quecksilber in der Nähe von  $-40^\circ$  schmelzen und erstarrten,  $Zn_3 Hg_4$  und das 3 procentige Na Am. dagegen erst bei viel tieferen Temperaturen. Die Grösse der Unstetigkeiten ist sehr verschieden und gestattet einen Schluss auf die Menge des in dem betreffenden Amalgam enthaltenen freien Quecksilbers; so erkennt man, dass  $Sn_5 Hg$  und das 3 procentige Na Am. nur sehr wenig freies Quecksilber besitzen können, denn beide gebrauchen kaum 1 Minute, um es aus dem flüssigen Zustand in den festen übergehen zu lassen oder umgekehrt. Eine viel längere Zeit gebrauchen dazu die anderen Amalgame, so dass man auf grössere Mengen freien Quecksilbers schliessen muss.

**Zusammenfassung und Schluss.**

Die vorliegenden Untersuchungen haben folgende Resultate ergeben:

1. Für die leicht schmelzbaren Legirungen gilt das Neumann'sche Gesetz, wenn ihre specifische Wärme zwischen  $-80^{\circ}$  und  $+20^{\circ}$  bestimmt wird.

2. Genau ebenso verhalten sich die Amalgame  $Zn_2Hg$ ,  $Pb_7Hg_2$ , 10 procentige Na Am. und 10,58 procentige K Am. Die übrigen untersuchten Amalgame zeigen eine Annäherung der beobachteten Werthe ihrer specifischen Wärme an die nach dem Naumann'schen Gesetz berechneten Werthe, so lange die Anfangstemperaturen der Versuche nicht unter  $-40^{\circ}$  liegen. Ist die Temperatur dieser Amalgame tiefer als  $-40^{\circ}$ , so tritt, wie der Gang der specifischen Wärmewerthe und die Curven beweisen, Erstarren eines Theiles des Quecksilbers ein.

3. Blei und Quecksilber bilden, wie die angeführten Rechnungen und das Verhalten von  $Pb_7Hg_2$  beweisen, eine Verbindung von der Zusammensetzung  $Pb_6Hg_2$ . Sehr wahrscheinlich ist durch die Versuche (Tabelle 4 und Tafeln) die Existenz von Verbindungen zwischen Zn, Na, K und Hg gemacht; eine bestimmte Verbindung Sn mit Hg konnte dagegen durch die angestellten Versuche nicht festgestellt werden.

Wenn in den obigen Ausführungen vielfach von Verbindungen zwischen festen Metallen und Quecksilber die Rede ist, so stützt sich diese Anschauungsweise auf die feststehende Thatsache, dass in einigen der untersuchten Amalgame Quecksilber in 2 Modificationen enthalten ist; in einer Form, in der es noch die Eigenschaft besitzt, nahe bei  $-40^{\circ}$  zu erstarren und zu schmelzen und dabei Schmelzwärme zu entbinden und zu binden, und in einer zweiten Form, in der es diese Fähigkeit entbehrt. Ferner darauf, dass bei den Blei-Amalgamen diese letztere Modification des Quecksilbers stets in bestimmten Mengenverhältniss steht zu der jeweilig vorhandenen Menge Blei.

Die Amalgame sind übrigens schon mehrfach als Verbindungen aufgefasst worden. So kam z. B. Berthelot<sup>1)</sup> durch eine Arbeit über die Amalgame des Kaliums und Natriums zu

1) Berthelot, Comptes rendus. 88. p. 1335. 1879.

dem Schlusse, dass Verbindungen zwischen K, Na und Hg bestehen. Er hat in dieser Arbeit die Wärmemengen beobachtet, welche verschiedene K- und Na-Amalgame bei Behandlung mit verdünnter Salzsäure entwickeln und diese Wärmemengen verglichen mit denjenigen, welche diese Säure mit einem K und Na entwickelt. Aus diesen Beobachtungen berechnete er die Bildungswärmen der Amalgame und kommt zu dem Schlusse, dass die Verbindungen  $KHg_{12}$ ,  $KHg_4$ ,  $NaHg_{12}$  und  $NaHg_4$  bestehen.

Auf anderem Wege kamen Merz und Weith<sup>1)</sup> zu einem ähnlichen Resultate. Sie erhitzten eine grosse Anzahl Amalgame auf hohe Temperaturen, wobei sich ergab, dass alle anderen Amalgame bei genügend langem Erhitzen ihr Quecksilber verloren; nur die Amalgame der Alkalien behielten selbst bei der Temperatur des siedenden Schwefels einen Theil ihres Quecksilbers. Daraus schlossen die Verfasser auf das Bestehen von Verbindungen der Alkalimetalle mit Quecksilber. Diese Annahme scheint nun noch durch die eigenartigen Schmelzpunktsverhältnisse dieser Amalgame wahrscheinlich gemacht zu werden; die Schmelzpunkte des 4,7 prozentigen Na-Amalgames ( $276^{\circ} - 296^{\circ}$ ) und des 9,8 prozentigen K-Amalgames ( $240^{\circ} - 243^{\circ}$ ) sind nach Merz und Weith maximale Werthe, welche sich erniedrigen, in welcher Richtung sich die Zusammensetzung ändern möge. Ausserdem spricht die grosse Wärmeentwicklung bei Bildung dieser Amalgame dafür, dass sich Verbindungen bilden. Dagegen scheint mir der Verlust des Quecksilbers der übrigen Amalgame bei hohen Temperaturen, wie ihn Merz und Weith beobachtet haben, noch kein Beweis gegen das Bestehen von Verbindungen zu sein, da bei den angewendeten hohen Temperaturen Dissociations-Erscheinungen nicht unwahrscheinlich sind.

C. L. Weber<sup>2)</sup> fand in einer Arbeit über „die galvanische Leistungsfähigkeit und thermoelektrische Stellung der Amalgame im Zusammenhange mit der Veränderlichkeit der Struktur“, dass der Widerstand eines 12 prozentigen Zinnamalgames, der sich beim Erwärmen und Abkühlen anfangs stetig änderte, bei einer Temperatur von  $80^{\circ}$  plötzlich eine starke Aenderung

1) Weith, Berl. Ber. d. D. Ch. G. **14.** p. 1438. 1881.

2) C. L. Weber, Wied. Ann. **23.** p. 447. 1884.

erfährt. Er ist geneigt, diese sprungsweise Aenderung der Bildung einer Verbindung Zinn-Quecksilber zuzuschreiben, deren Leistungsfähigkeit allerdings stark von dem Mittel aus den Bestandtheilen abweichen müsste.

Endlich erklärt Eilhard Wiedemann<sup>1)</sup> „über einige Eigenschaften der Metall-Legirungen“, die bei Abkühlung von  $Hg\ Sn$  und  $Hg\ Sn_2$  gefundenen Unregelmässigkeiten daraus, dass Zinn und Quecksilber eine bestimmte Verbindung bilden, die in Quecksilber mit steigender Temperatur mehr und mehr löslich ist und beim Abkühlen durch die bei ihrem Ausscheiden frei werdenden Wärmemengen die Unregelmässigkeiten hervorruft.

Zum Schlusse erlaube ich mir, Hrn. Professor Himstedt für die freundliche Ueberlassung der zu meinen Untersuchungen nöthigen Apparate, sowie für seine stets bereitwilligst gewährten, werthvollen Rathschläge meinen wärmsten Dank zu sagen.

Giessen, Physikalisches Institut der Universität.

---

1) Wiedemann, Wied. Ann. 3. p. 1878. Eine Zusammenstellung der einschl. Litteratur gibt Schrader „Studium über die Struktur der Legirungen“. 1.; Programm, Insterburg 1889. Program.-Nr. 6.

## II. **Bolometrische Untersuchungen;** von Dr. O. Lummer und Dr. F. Kurlbaum.

(Mittheilung aus der I. Abthlg. der Physik.-Techn. Reichsanstalt.)

### I. Ueber die Herstellung eines Flächenbolometers.

#### Einleitung.

Trotzdem das Bolometer schon seit mehr als zehn Jahren allgemeiner bekannt ist, so haben sich gleichwohl nur wenig Physiker damit beschäftigt. Als Grund hierfür können mehrere Umstände in Frage kommen. Einerseits muss man sich die zur Bolometrie nothwendigen Apparate selbst ververtigen, und zwar sowohl das Bolometer als auch ein dazu geeignetes Galvanometer; andererseits kann man sich der Vorstellung nicht erwehren, als ob gerade dieses Gebiet eins der schwierigsten der experimentellen Physik sei. Diese Meinung wird keineswegs entkräftet, wenn man sich näher mit der Literatur beschäftigt und die bisher mittels des Bolometers erreichten Resultate studirt. Geben doch Langley und andere nach ihm an, noch die Temperaturerhöhung von einem Hunderttausendtheil eines Grades Celsius gemessen zu haben. Man wird also von vornherein darauf verzichten, das schon Erreichte übertreffen zu wollen. Kommt es doch nicht so sehr auf die Grösse des Ausschlages, als vielmehr auf die procentische Genauigkeit an, mit welcher eine gewisse Strahlung gemessen werden kann. Ueberhaupt sind die bisherigen Angaben der erreichten Empfindlichkeit insofern nicht präcis genug, als nur die Grösse des Ausschlages am Galvanometer mitgetheilt wird, nicht aber die durch die gemessene Strahlung hervorgerufene *Temperaturerhöhung* des Bolometers. Diese die Güte des Bolometers charakterisirende Grösse erlaubt ohne weiteres die verschiedenen Constructionen untereinander zu vergleichen. Wir kommen hierauf ausführlich zurück.

Ausser den allgemeinen Versuchen über die Strahlung von Flammen, und Strahlungsmessungen in den sichtbaren und unsichtbaren Theilen des Sonnenspectrums, lag ein ganz specieller

Zweck für unsere bolometrischen Untersuchungen vor. Es sollte das Bolometer in den Dienst der Photometrie treten.

In Ermangelung einer physikalischen Lichteinheit werden in der Photometrie einstweilen die Glühlampen als Vergleichsnormale gebraucht, mittels deren man die Gebrauchsnormalen gegenseitig auswerthet. Dabei speist man die Glühlampen mit dem Strome einer Accumulatorenbatterie, dessen Grösse durch genau regulirte Widerstände constant gehalten wird.<sup>1)</sup> Um die beim Gebrauch der Glühlampen aus der molecularen Aenderung des Kohlenfadens folgenden Veränderungen der Lichtemission festzustellen, vergleicht man mit dem Photometer mehrere Glühlampen untereinander, von denen einige oft, andere nur sehr selten gebraucht werden. Gerade für diese Feststellung sollte mittels des *Bolometers* eine Controle ausgeübt werden, indem man am Bolometer gleichzeitig die *Gesamtstrahlungen* der Glühlampen miteinander vergleicht. Eine weitere Verwendung des Bolometers sollte sodann darin bestehen, die Strahlung einer Lichtquelle auf diejenige einer constanten Wärmequelle zurückzuführen, um auf diesem Wege zu einer „Strahlungseinheit“ zu gelangen.

Um derartige Versuche ausführen zu können, bedarf man eines ausserordentlich empfindlichen Bolometers, welches erlaubt, dass seine verschiedenen Zweige *gleichzeitig von verschiedenen Seiten* bestrahlt werden. Die Grösse der erforderlichen Genauigkeit der bolometrischen Messung ergibt sich aus der Thatsache, dass eine bolometrische Vergleichung für die Photometrie nur dann von Werth ist, wenn man die Lichtstrahlungen zweier Glühlampen mit Ausschluss der dunklen *Wärmestrahlungen* mit derselben procentischen Genauigkeit *bolometriren* kann, wie dieselben *photometriert* werden können. Die Photometer der Reichsanstalt ergeben bei zehn Einstellungen einen mittleren Fehler von etwa  $\frac{1}{4}$  Proc. Es musste somit unser Hauptstreben sein, ein Bolometer zu construire, welches diesen hohen Anforderungen in bezug auf Empfindlichkeit, Constanze und Gebrauchsweise genügte. Wir glauben unseren Zweck erreicht zu haben, insofern es uns glückte, eine Con-

1) Siehe O. Lummer und E. Brodhun, Photometrische Untersuchungen III. Zeitschr. f. Instr.-Kde. 10. p. 119. 1890.

struktionsmethode zu finden, mittels deren man auf relativ einfache Weise sowohl Linear- wie Flächenbolometer herstellen kann, welche allen Anforderungen gerecht werden. Wir beschränken uns in dieser Arbeit auf die Untersuchung der Bedingungen für ein empfindliches Bolometer und auf die Beschreibung der Herstellungsweise unserer Bolometer und theilen die vorerst an einem Flächenbolometer gesammelten Erfahrungen mit.

#### **Bedingungen für ein empfindliches Bolometer.**

Das bolometrische Princip, die Intensität einer Strahlung durch die Widerstandsänderung zu messen, welche ein bestrahlter dünner metallischer Leiter erfährt, ist nicht, wie man nach den Abhandlungen Langley's<sup>1)</sup> schliessen könnte, von ihm zuerst verwendet, sondern schon 30 Jahre früher von Svanberg<sup>2)</sup> aufgestellt und praktisch erprobt. Dagegen gebührt Langley das Verdienst, das Bolometer sogleich auf eine sehr hohe Stufe der Vervollkommnung gebracht und demselben eine mannigfache Anwendung gegeben zu haben, es schliesst sich daher erst an seine Thätigkeit eine Reihe hervorragender bolometrischer Untersuchungen an.

Die Empfindlichkeit einer bolometrischen Messvorrichtung ist durch das eigentliche Bolometer und durch das benutzte Galvanometer bedingt. Unter Bolometer sei hier stets nur der zu bestrahlende Widerstand verstanden. Um zunächst die Empfindlichkeit eines Galvanometers für unsere Zwecke annähernd zu definiren, nehmen wir an, es sei ein astatisches Galvanometer mit vier Rollen und constantem Wickelungsraum gegeben. Die vier Rollen mögen hintereinander geschaltet den Widerstand 1 Ohm besitzen, sie seien durchflossen von  $10^{-6}$  Amp., der Abstand der Scala vom Spiegel sei 1 m, ein Scalentheil sei 1 mm. Das Magnetsystem sei astasirt bis zur Schwingungsdauer von  $10''$ , sodass nach dem Ausschlag noch ein deutlicher Umkehrpunkt sichtbar werde. In letzterer An-

---

1) S. P. Langley, The Actinic Balance. Amer. Journ. Ser. III. 21. p. 187—198. 1881.

2) A. F. Svanberg, Ueber Messung des Leitungswiderstandes für electrische Ströme und über ein galvanisches Differentialthermometer. Pogg. Ann. 84. p. 411—418. 1851.

nahme scheint allerdings eine grosse Willkür zu liegen, doch entspricht eine solche Schwingungsdauer ungefähr allen bolometrischen Anforderungen.

Unter Empfindlichkeit sei dann die Anzahl Millimeter Ausschlag verstanden, welche bei Stromschluss oder Unterbrechung hervorgerufen wird, und zwar wollen wir die Empfindlichkeit unter obigen Bedingungen die normale Empfindlichkeit des Galvanometers nennen. Da die Empfindlichkeit eines Galvanometers bei constantem Windungsraume innerhalb weiter Grenzen annähernd proportional der Anzahl der Windungen, d. h. proportional der Wurzel aus seinem Widerstande zunimmt, solange nämlich die Umspinnung der Drähte nicht unverhältnissmässig viel Raum beansprucht, so lässt sich eine Empfindlichkeitsangabe in anderen Einheiten leicht, für die Vergleichung genügend genau, auf die normale Empfindlichkeit zurückführen.

Durch die blosse Angabe der Empfindlichkeit ist natürlich noch nichts über die mögliche Genauigkeit der Messungen gesagt. Diese Genauigkeit hängt noch von der Constanze der Ruhelage des Magnetsystems und von der Güte der optischen Vorrichtung für die Skalenablesung ab. Die Genauigkeit ist aber bestimmt, wenn außer der Empfindlichkeit noch die mittlere Abweichung mehrerer beobachteter Ausschläge bekannt ist. Es kann die Genauigkeit definiert werden als das Verhältniss der Grösse des Ausschlags zu dieser Abweichung, und es ist jedesmal empirisch festzustellen, wann dieses Verhältniss ein Maximum wird, und danach die Empfindlichkeit des Galvanometers zu reguliren.

Da eine bolometrische Messung auf die Messung einer Widerstandsänderung in der Wheatstone'schen Brücke<sup>1)</sup> hinausläuft, so gelten hierfür auch die allgemeinen Regeln der Wheatstone'schen Brücke d. h. das Verhältniss der Widerstände ist am günstigsten, wenn man jedem der vier Zweige und dem Galvanometer den gleichen Widerstand gibt.

Ist  $I$  der von der Batterie kommende Hauptstrom,  $\alpha$  eine

1) Die Wheatstone'sche Brücke ist deshalb dem Differentialgalvanometer vorzuziehen, weil in derselben das Galvanometer stromlos steht.

kleine procentische Widerstandsänderung eines Zweiges, so erhält man bekanntlich im Galvanometer den Strom

$$(1) \quad i = \frac{Ia}{8}$$

Dieser Strom  $i$  ist der zur Messung im Galvanometer verfügbare Strom, derselbe wird durch den Ausschlag

$$(2) \quad \mathfrak{A} = i \mathfrak{E} \sqrt{W}$$

gemessen.  $\mathfrak{E}$  ist die normale Empfindlichkeit in den obigen Einheiten,  $W$  der Widerstand des Galvanometers. Es ist nun die durch Bestrahlung hervorgerufene procentische Widerstandsänderung

$$(3) \quad \alpha = \varepsilon t a$$

worin  $\varepsilon$  den Temperaturcoefficienten des Metalls,  $t$  die durch Strahlung hervorgerufene Temperaturdifferenz,  $a$  den *bestrahlten* Theil des Zweigwiderstandes bezeichnet. Die Temperaturerhöhung  $t$  bei einer Strahlung von gegebener Grösse hängt ab vom Absorptionsvermögen  $A$  der *bestrahlten* Oberfläche und vom Emissionsvermögen  $E$  der *Gesamtoberfläche*, unter  $E$  sei hier auch das Vermögen, die Wärme durch Leitung an die Luft abzugeben, einbegriffen. Ferner hängt  $t$  von dem Verhältniss der Oberfläche  $F$  zur Wärmekapacität  $\mathfrak{B}$  des Bolometers ab.

Die Abhängigkeit der Temperaturerhöhung  $t$  von diesen vier Grössen sei ausgedrückt durch

$$(4) \quad t = \frac{f_1(A) f_3(F)}{f_2(E) f_4(W)}$$

wobei  $f_1$ ,  $f_2$ ,  $f_3$  und  $f_4$  Funktionen bedeuten, welche stets mit ihren Argumenten wachsen, da  $t$  mit  $A$  und  $F$  zunimmt, während es mit  $E$  und  $\mathfrak{B}$  abnimmt.

Die vier Gleichungen ergeben

$$(5) \quad \mathfrak{A} = \frac{I}{8} \varepsilon a \mathfrak{E} \sqrt{W} \frac{f_1(A) f_3(F)}{f_2(E) f_4(\mathfrak{B})}$$

Da hier auf das Galvanometer und seine Eigenschaften nicht näher eingegangen werden soll, so betrachten wir seine Empfindlichkeit als gegeben und sehr gross, und nehmen auch an, dass es eine vorzügliche Ruhelage besitzt. Damit wird  $\mathfrak{E}$  eine Constante, alle anderen Grössen, auch  $I$ , wie später ge-

zeigt wird, stellen Eigenschaften des Bolometers dar, man erhält daher aus Gleichung 5 folgende Bedingungen für ein empfindliches Bolometer.

Es werde möglichst gross:

1. Der Hauptstrom  $I$ .
2. Der Temperaturcoefficient  $\epsilon$ .
3. Der *bestrahlte* Theil  $a$  des Bolometerzweiges.
4. Der Widerstand  $W$  des Bolometers.
5. Der Absorptionscoefficient  $A$  der bestrahlten Fläche.
6. Die bestrahlte Oberfläche  $F$ .

Es werde möglichst klein:

7. Das Vermögen  $E$  der Gesamtoberfläche die Wärme durch Strahlung oder Leitung abzugeben.
8. Die Wärmecapacität  $\mathfrak{W} = V \cdot s_g \cdot s_w$ .
  - a) Das Volumen  $V$  des Bolometers.
  - b) Das specifische Gewicht  $s_g$ .
  - c) Die specifische Wärme  $s_w$ <sup>1)</sup>.

Ist das Metall für das Bolometer vorgeschrieben, so lässt sich statt Bedingung 8 auch schreiben:

8. Die Dicke  $D$  des Metalls werde möglichst klein.

Die obigen Bedingungen sind diejenigen, welche sich rein aus einer einfachen Ueberlegung ergeben. Dagegen müssen jetzt die Momente besprochen werden, welche sich beim praktischen Arbeiten mit einem Bolometer herausstellen und welche entscheidend für die Construction desselben sind. Zunächst zeigt sich ein Uebelstand, der bisher an allen Bolometern beobachtet ist, dass nämlich die Scala in steter Wanderung begriffen ist und bei Aenderung der Stromstärke eine bedeutende Verschiebung der Scala eintritt. Häufig sind sogar unruhige Schwankungen der Scala beobachtet worden, welche eine genaue Messung der Ausschläge unmöglich machen. Der Grund für alle diese Erscheinungen ist in der Erwärmung der Bolometerzweige durch den Strom zu suchen, welche eine sehr bedeutende ist, da die Dichtigkeit des Stroms im Bolometer sehr gross ist.

Wären nun die vier Zweige des Bolometers in jeder

---

1) Das Wärmeleitungsvermögen des Metalls ist hier nicht berücksichtigt, da dasselbe bei so dünnen Körpern nicht von Bedeutung ist.

Beziehung, im Widerstand, Querschnitt, Oberfläche u. s. w. vollkommen gleich, so würde auch die durch Erwärmung der Widerstände hervorgerufene Änderung keinen Nachtheil bringen können, da die Änderung in allen Zweigen die gleiche wäre. Es würde natürlich auch genügen, wenn die vier Zweige auch nur paarweise, und zwar die nebeneinander geschalteten gleich wären. Solange dies nicht der Fall ist, wird das oben erwähnte stetige Wandern der Scala eintreten, welches häufig eine Viertelstunde nach Stromschluss andauert. Aus dem gleichen Grunde ruft eine Änderung in der Stromstärke eine bedeutende Verschiebung der Scala hervor.

Diese Erscheinungen haben zu der mehrfach ausgesprochenen Vermuthung Anlass gegeben, der *Temperaturcoefficient* der Bolometerzweige sei verschieden. Es muss nun zwar zugegeben werden, dass die dünnen Drähte oder Bleche aus demselben Metallstück noch verschiedene Temperaturcoeffizienten haben können, jedoch hat Niemand, soweit uns bekannt, den Beweis angetreten. Dagegen haben wir für die uns zu Gebote stehenden Bolometer mit nicht vollkommen gleichen Zweigen nachweisen können, dass der Temperaturcoefficient in den Zweigen der gleiche war. Denn, wenn die vier Zweige mit einem Brückendraht für eine bestimmte Stromstärke abgeglichen waren, so stimmte diese Abgleichung auch für eine andere Zimmertemperatur, während sie nicht für eine andere Stromstärke stimmte. Die Differenzen in der Zimmertemperatur waren aber ungleich grösser als die Temperaturerhöhung des Bolometers durch den Strom. Wir sehen daher den Grund für die Bewegungen der Scala nicht in einer Ungleichheit der *Temperaturcoeffizienten*, sondern in der Ungleichheit der *Temperaturen* selbst. Es wird z. B. eine Ungleichheit der Widerstände im Bezug auf den Querschnitt stets eine verschiedene Erwärmung zur Folge haben. Sind zwei gleiche Widerstände aus demselben Material hergestellt, so wird die *Wärmemenge*, welche in beiden durch denselben Strom erzeugt wird, die gleiche sein. Besteht aber der eine Widerstand aus dickem Draht, der andere aus dünnem, so ist die momentane *Temperaturerhöhung* des dünnen Drahtes wegen seiner geringeren Wärme-capacität grösser; für stärkeren Strom wird aber die Differenz beider Widerstände noch zunehmen. Je

dünnerne Drähte oder Bleche aber für das Bolometer angewendet werden, um so grösser werden die procentischen Differenzen im Querschnitt sein. Damit findet also das langsame Wandern der Scala nach Stromschluss und die plötzliche Verschiebung derselben bei Stromänderung seine genügende Erklärung. Diese Uebelstände können aber dadurch vermieden werden, dass man *die Widerstände in jeder Beziehung vollkommen gleich macht*. Bedingung 9.

Was dagegen die unregelmässigen Schwankungen der Scala betrifft, so haben dieselben ihren Grund in der Erwärmung der das Bolometer umgebenden Luftsicht. Diese Luftsicht steigt in mehr oder weniger unregelmässigen Bewegungen am Bolometer in die Höhe und bringt die verschiedenen Theile desselben abwechselnd mit wärmerer und kälterer Luft in Berührung und bringt dadurch Widerstandsänderungen hervor. Dieser Uebelstand wird um so kleiner werden, je regelmässiger die Luftströmungen verlaufen, es muss ihnen daher ein möglichst bequemer Weg vorgeschrieben werden. Bedingung 10.

Die Luftströmungen dadurch zu vermeiden, dass man den Hauptstrom schwach nimmt, widerspricht der aufgestellten Bedingung 1, welche verlangt, dass der Hauptstrom möglichst gross werde.

Da die Stromwärme, die Ursache der Luftströmungen, von der Stromstärke und dem Widerstande abhängt, so könnte es scheinen, dass sich durch eine passende Wahl der Dimensionen des Widerstandes die Luftströmungen verkleinern lassen. Um ein ungefähres Maass für dieselben zu haben, wollen wir sie stets mit der im Bolometer in der Zeiteinheit erzeugten Wärmemenge  $P = (I/2)^2 WC$  vergleichen, worin  $I/2$  den das Bolometer durchfliessenden Strom,  $W$  seinen Widerstand und  $C$  die electrothermische Constante bedeutet. Als anwendbarer Strom soll dann derjenige stärkste Strom bezeichnet werden, welcher noch keine störenden Luftströmungen erzeugt.

Für diese Betrachtung ist es am einfachsten, sich ein Bolometer  $B_o$  vorzustellen, welches aus einem einzigen Streifen besteht; seine Länge sei  $l$ , seine Breite  $b$ , seine Dicke  $d$ , sein spezifischer Widerstand  $s$ . Die Dicke sei im Verhältniss zur Breite sehr klein. Der Widerstand des Bolometers ist dann

$$W_0 = \frac{l \cdot s}{d \cdot b}.$$

Es habe sich herausgestellt, dass der anwendbare Strom  $I_0$  ist, es fliesset also der Strom  $I_0$  durch das Bolometer und erzeuge die Wärmemenge  $P_0 = I_0^2 W_0 C$ .

Fall 1. Setzt man jetzt  $n$  solche Streifen nebeneinander und lässt dieselben vom Strom hintereinander durchlaufen, so darf ungefähr die  $n$ fache Wärmemenge erzeugt werden, ehe störende Luftströmungen entstehen, es darf also  $P_1 = n P_0$  werden, während  $W_1 = n W_0$  wird.

$$\left. \begin{aligned} P_1 &= I_1^2 W_1 C = I_1^2 n W_0 C \\ n P_0 &= n I_0^2 W_0 C \end{aligned} \right\} I_1 = I_0,$$

d. h. der anwendbare Strom ist derselbe wie bei dem Bolometer  $B_0$ .

Der Vortheil besteht also nur darin, dass Bedingung 4, den Widerstand möglichst gross zu machen, besser erfüllt und der Ausschlag um den Factor  $\sqrt{n}$  vergrössert ist.

Fall 2. Werden jetzt die  $n$  Streifen vom Strome nebeneinander durchflossen, d. h. wird die Breite  $b$  in  $n b$  verwandelt, so darf ungefähr dieselbe Wärmemenge im Bolometer erzeugt werden wie im Fall 1.

$$\left. \begin{aligned} P_2 &= n P_0 & W_2 &= \frac{W_0}{n} \\ P_2 &= I_2^2 W_2 C = I_2^2 \frac{W_0}{n} C \\ n P_0 &= n I_0^2 W_0 C \end{aligned} \right\} I_2 = n I_0.$$

Der anwendbare Strom darf also die  $n$ fache Grösse annehmen. Damit wächst der Ausschlag  $A$  nach Gleichung 5 um den Factor  $n$ . Da aber  $W_2 = 1/n W_0$  ist, so verkleinert sich  $A$  hierdurch um den Factor  $\sqrt{1/n}$

$$n \sqrt{\frac{1}{n}} = \sqrt{n},$$

d. h.  $A$  vergrössert sich genau wie im Fall 1, um den Factor  $\sqrt{n}$ .

Fall 3. Wird nun die Dicke  $d$  des ursprünglichen Bolometers in  $n d$  geändert, so wird  $P_3$  ungefähr gleich  $P_0$  sein

dürfen, da die Dicke des Streifens als sehr klein gegen seine Breite angenommen ist.

$$P_3 = P_0 \quad W_3 = \frac{W_0}{n}$$

$$\left. \begin{array}{l} P_3 = I_3^2 W_3 C = I_3^2 \frac{W_0}{n} C \\ P_0 = I_0^2 W_0 C \end{array} \right\} I_3 = \sqrt{n} I_0.$$

Durch  $I_3$  vergrössert sich  $\mathfrak{A}$  um den Factor  $\sqrt{n}$ , durch  $W_3$  verkleinert sich  $\mathfrak{A}$  um den Factor  $\sqrt{1/n}$ .

$$\sqrt{n} \sqrt{\frac{1}{n}} = 1.$$

$B_3$  ist also in diesem Sinne ebenso vortheilhaft wie  $B_0$ .

Fall 4. Wird der specifische Widerstand  $s$  in  $ns$  geändert, so wird:

$$\left. \begin{array}{l} P_4 = P_0 \quad W_4 = n W_0 \\ P_4 = I_4^2 W_4 C = I_4^2 n W_0 C \\ P_0 = I_0^2 W_0 C \end{array} \right\} I_4 = \frac{I_0}{\sqrt{n}}.$$

$\mathfrak{A}$  wird hierdurch verkleinert um den Factor  $1/\sqrt{n}$ , vergrössert um den Factor  $\sqrt{n}$ .

$$\frac{1}{\sqrt{n}} \cdot \sqrt{n} = 1.$$

$B_4$  ist ebenso vortheilhaft wie  $B_0$ , wenn man nur die störenden Luftströmungen im Auge hat.

Aus diesen vier einfachen Fällen lassen sich alle Aenderungen des Widerstandes und des anwendbaren Stromes combiniren. Das Resultat der Betrachtung ist, dass sich durch Aenderung des specifischen Widerstandes und der Dicke des Streifens in Rücksicht auf die Luftströmungen kein Vortheil erreichen lässt, da  $I\sqrt{W}$  constant wird, wenn man unter  $I$  den anwendbaren Strom versteht.

Bei Aenderung der Länge des Streifens stösst man auf denselben Vortheil, der sich schon früher aus Gleichung 5 ergeben hatte, dass man bei  $n$  fachem Widerstande den  $\sqrt{n}$ -fachen Ausschlag erhält, d. h. man lege möglichst viel Streifen nebeneinander und lasse sie vom Strom hintereinander durchlaufen. Einen gleichen Vortheil erreicht man im Fall 2, also

wenn man die  $n$  Streifen parallel durchlaufen lässt oder einen  $n$  mal so breiten Streifen nimmt.

Beide Fälle sind aber von einem entscheidenden Gesichtspunkte aus sehr verschieden.

Im Fall 1 hat man

$$I_1 = I_0 \quad W_1 = n W_0$$

Im Fall 2

$$I_2 = \sqrt{n} I_0 \quad W_2 = \frac{W_0}{n}.$$

Im ersten Fall durchfliest ein schwacher Strom grosse Widerstände, im zweiten Fall ein starker Strom kleine Widerstände. Aus praktischen Gründen ist aber der erste Fall unvergleichlich vortheilhafter. Wie gross dieser Widerstand gemacht werden soll, dafür lässt sich natürlich eine Grenze zahlenmässig nicht angeben, sondern über diese Grösse kann man sich nur empirisch für bestimmte Verhältnisse orientieren. Bei unseren Bolometern besitzt jeder Zweig einen Widerstand von ungefähr 60 Ohm und setzt sich aus 12 Streifen zusammen.

Der Verlängerung des Streifens ist eine Grenze in der Grösse der Fläche  $F$ , welche man bestrahlen lassen kann, vorgeschrieben. In diesem Sinne könnte man in Gleichung 5 statt  $\sqrt{W}$  auch  $\sqrt{F}$  setzen. Darin liegt das Verhältniss der Empfindlichkeiten eines Flächen- und eines Linearbolometers. Unter einem Linearbolometer versteht man ein Bolometer, mit welchem die Strahlung in einem eng abgegrenzten Spectralbezik oder die Strahlung einer Linie im Spectrum gemessen wird. Es ist daher die Grösse der zu bestrahlenden Fläche vorgeschrieben, für ein Flächenbolometer besteht dagegen eine so enge Beschränkung nicht, da dasselbe die Gesamtstrahlung einer Wärmequelle misst. Die Empfindlichkeiten beider Bolometer verhalten sich also unter sonst gleichen Verhältnissen wie die Wurzeln aus ihren Oberflächen.

Die aus Gleichung 5 abgeleitete Bedingung 4, dass der Widerstand möglichst gross werden soll, wird also durch diese Betrachtung mehr specialisiert, indem gefordert wird, der Widerstand soll dadurch möglichst gross gemacht werden, dass man dem Strome viele Streifen hintereinander zu durchlaufen gibt. Bedingung 11.

Es ist zuletzt noch die Frage zu erörtern, innerhalb welcher Zeit das Bolometer bei Bestrahlung das Maximum seiner Temperatur erreichen soll. Für Beobachtung der Ausschläge wird natürlich angestrebt, dass diese Zeit nicht grösser sei als die Zeit, welche für einen grösseren Ausschlag erforderlich ist, damit die volle Wirkung der Strahlung den Ausschlag hervorrufe. Will man gleichzeitig die Strahlung zweier Lichtquellen vergleichen, indem man beide auf die Zweige eines Bolometers entgegengesetzt wirken lässt und die Ruhelage der Nadel beobachtet, so ist es ebenfalls erwünscht, dass das Bolometer der Strahlung sehr schnell folge, damit auch die kleinsten Schwankungen in den Intensitäten der Strahlung sofort sichtbar werden. Die Forderung, welche für beide Fälle aufgestellt wird, ist aber miterfüllt, sobald Bedingung 8 erfüllt ist, welche aufgestellt wurde, um die Temperaturerhöhung des Bolometers möglichst gross zu machen.

Die drei neuen Bedingungen, welche sich beim praktischen Gebrauch eines Bolometers herausstellen, lauten also:

Bedingung 9. Alle vier Zweige müssen in jeder Beziehung möglichst gleich sein.

Bedingung 10. Die Luftströmungen um das Bolometer müssen einen regelmässigen Verlauf nehmen.

Bedingung 11. Das Bolometer bestehe aus vielen langen und schmalen Streifen.

Während die Bedingungen, welche aus Gleichung 5 abgeleitet sind, sich sämmtlich auf die Grösse des Ausschlags beziehen, so beziehen sich diese Bedingungen auf die Constanze des Gleichgewichts des Bolometers, d. h. auf die Ruhelage des Galvanometers, soweit dieselbe durch das Bolometer bedingt ist. Die Empfindlichkeit des Galvanometers war früher als sehr gross und seine Ruhelage als vorzüglich vorausgesetzt. Von dem Gleichgewicht des Bolometers hängt daher die mittlere Abweichung der Beobachtungen der Ausschläge und damit die Genauigkeit der Messungen ab. Die Genauigkeit ist aber die Grösse, um welche es sich hier allein handelt; dieselbe war definit als das Verhältniss des Ausschlags zur mittleren Abweichung mehrerer Beobachtungen. Für die Construction unseres Bolometers waren diese 11 Bedingungen, welche p. 209 und 215 zusammengestellt sind, massgebend.

**Mängel der bisherigen Herstellungsmethoden:**

Mittels der bisherigen Herstellungsmethoden ist man nicht im Stande, ein Bolometer zu construiren, welches die von uns aufgestellten Bedingungen erfüllt. Bedarf man doch hierzu nicht nur ausserordentlich dünner Metallbleche, sondern vor allem einer geeigneten Methode, diese dünnen Bleche in bestimmter Weise zu montiren. Bisher verwandte man fast ausschliesslich die käuflichen Materialien, wie Drähte aus Platin oder Silber und Bleche z. B. Stanniol oder Goldblatt. Gegen die Benutzung von Drähten lässt sich ganz allgemein einwenden, dass wegen des ungünstigen Verhältnisses der Oberfläche zur Masse das Bolometer weniger empfindlich und mit relativ grosser Trägheit behaftet ist, sodass die Temperaturerhöhung des bestrahlten Theiles erst eine geraume Zeit nach der Bestrahlung eintritt und das Galvanometer nur langsam einer Ruhelage entgegengesetzt. Ein aus käuflichen dünnen Drähten von 0,06 mm Dicke hergestelltes Bolometer braucht etwa 100 Sekunden, ehe es zur Ruhe kommt. Dass aber auch die dünnen, nach der Wollaston'schen Methode herstellbaren Drähte den höchsten Anforderungen nicht entsprechen, glauben wir daraus schliessen zu müssen, dass man dieselben vor der Benutzung erst noch zu *Blechen* aushämmert. Dieses Verfahren ist von verschiedenen Beobachtern angewandt worden. Durch das Hämmern derselben kann man sicherlich genügend dünne Bleche erhalten; es dürfte aber unmöglich sein, mittels derselben *vier in jeder Beziehung gleichmässige Zweige* herzustellen, wie es die Bedingung 9 erheischt. Der nämliche Einwurf spricht gegen die Verwendung des käuflichen Goldblattes, welches sehr stark durchlöchert und ungleich dick ist. Das käufliche Stanniolblatt dagegen ist nicht dünn genug. Selbst wenn es jedoch gelänge, die dünnen Bleche mit allen gewünschten Eigenschaften herzustellen, so würde die Hantirung mit ihnen ausserordentlich schwierig und subtil ein; die Herstellung eines Flächenbolometers in der von uns angestrebten Form wäre jedenfalls unmöglich. Als Beleg für die schwierige Beschaffung geeigneten Materials werde erwähnt, dass W. H. Julius dadurch in den Besitz eines dünnen Metallbleches (Dicke  $\frac{1}{500}$  mm) gelangte, dass er die Vernickelungsschicht seiner Theekanne loslöste.

Von dünnen Metallschichten auf Nichtleitern muss wegen zu grosser Unempfindlichkeit abgesehen werden, da die kleinen durch Strahlung ausgesandten Wärmemengen auf den Nichtleiter übergehen. Für Linearbolometer könnte höchstens noch folgender Fall in Betracht kommen, dessen Verwirklichung bisher noch nicht versucht zu sein scheint. Man zieht einen platinirten Quarzfaden zu solcher Feinheit aus, dass die Masse des Quarzfadens keine grösseren Wärmemengen der Metallschicht entziehen kann. Alle die genannten Uebelstände vermeidet man bei der im Folgenden ausführlich beschriebenen Constructionsmethode, indem man die Zweige des Bolometers aus einem Doppelblech aus Platin und Silber auf der Theilmaschine in geeigneter Form zurechtschneidet, hierauf montirt und dann erst das Silber abätzt.

#### Methode der Herstellung.

Ein Platinblech wird mit einem etwa zehnmal so dicken Silberblech zusammengeschweisst und ausgewalzt. Da das Blech durch Walzen eine grosse Härte und Sprödigkeit annimmt, so wird es von Zeit zu Zeit im Holzkohlenfeuer gegläut und durch schwache Säuren und Reiben von seiner Glühaut befreit und von neuem gewalzt. Ist eine gewisse Stärke überschritten, so kann das Blech nur noch zwischen einem zusammengefalteten Kupferblech weiter ausgewalzt werden. Aus den ursprünglichen Dimensionen des Bleches und aus den Flächendimensionen, welche das Blech während des Walzens annimmt, ist in jedem Moment seine Dicke bekannt und kann beliebig regulirt werden. Aus dem Kupferblech lässt sich das Platinsilberblech noch leicht herausnehmen, so lange die Platinschicht nicht dünner als  $0,5 \mu$  geworden ist also ungefähr der Wellenlänge des grünen Lichtes entspricht. Erst bei weiterem Auswalzen presst sich sehr gern das Silber in das Kupfer hinein, sodass es sich nicht mehr ablösen lässt, sondern fest darauf haftet. Für unsere Bolometer haben wir uns damit begnügt, der Platinschicht eine Dicke von etwas weniger als  $1 \mu$  zu geben, doch können noch wesentlich dünner Bleche z. B. von  $0,3 \mu$  Dicke hergestellt und in bequemer Weise montirt werden.

Ein solches Platinsilberblech wird mit Canadabalsam auf

eine Glasplatte aufgeklebt, auf der Theilmaschine werden dann, wie in Fig. 1 ersichtlich ist, 12 parallele Streifen aus dem Blech herausgeschnitten, welche 32 mm lang und 1 mm breit, während ihr Abstand 1,5 mm beträgt. Der Zusammenhang der Streifen ist also derartig, dass der Strom die Streifen hintereinander durchlaufen muss.



Fig. 1.

Das Platinsilberblech lässt sich nach der Theilung leicht vom Glase mit Chloroform ablösen. Ein so getheiltes Blech wird mit einer Auflösung von Kolophonium in Aether auf einem Schieferrahmen *c d k i* aufgeklebt, s. Fig. 2. Diese Lösung besitzt den Vorzug, dass sie das Metall sofort sehr zäh festhält, aber noch Verschiebungen zulässt, sodass man dem Blech noch nachträglich die gewünschte genaue Lage geben kann.

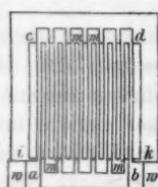


Fig. 2.

Der Aether verdampft aus dem Kolophonium erst dann vollständig, wenn man mit einem heißen Draht auf das Blech drückt. Beide Enden (*a* und *b* in Fig. 2) des Blechstreifens werden für die Stromzuleitung an Kupferbleche *w* und *w'* angelötet, welche die Ecken des Schieferrahmens umfassen. Die Kupferbleche sowohl wie diejenigen Stellen des Platinsilberbleches, welche auf dem Schiefer-

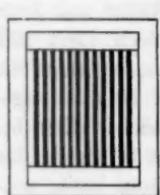


Fig. 3.

rahmen aufliegen, also die Stellen *m* und *m'*, erhalten einen Ueberzug von Japonlack. Fig. 3 zeigt einen Schieferrahmen von der Rückseite und die Zuschärfung der Balken, an welche sich die Blechstreifen anlegen. Hier sieht man nur diejenigen Stellen der Blechstreifen, welche vom Silber befreit werden sollten. Die Schieferrahmen stellt man in Salpetersäure, sodass die Blechstreifen senkrecht stehen. Das Silber wird von der Säure abgeätzt, während der Japonlack nicht angegriffen wird. Aus der Säure lässt sich das Bolometer vorsichtig herausnehmen, ohne dass es zerreisst. Taucht man es dagegen in Wasser, um die Säure zu entfernen, so zerreisst es sehr leicht beim Eintauchen sowohl wie beim Herausheben wegen der Capillarkräfte an der Oberfläche des Wassers, welches das Bolometer ungleichmässig benetzt. Solange es noch vom Wasser voll-

ständig bedeckt ist, zerreisst es selbst bei Erschütterungen nicht. Um das Zerreissen zu vermeiden, muss man das Wasser mit Hülfe eines sehr engen Hebers an dem Bolometer langsam in die Höhe steigen lassen. Für sehr schmale Streifen, wie man sie für Linearbolometer gebrauchen kann, empfiehlt es sich das Niveau des Wassers überhaupt stets über dem Bolometer stehen zu lassen, d. h. die Salpetersäure allmählich mit einem engen Heber durch Wasser zu ersetzen und ebenso das Wasser durch Alkohol zu ersetzen und diesen durch einen Heber abfließen zu lassen. Auf diese Weise gelingt es, sehr dünne Bleche in jeder gewünschten Form und in accurater Ausführung auf ihren Träger montirt herzustellen.

Während das Bolometer vor dem Abätzen noch ziemlich widerstandsfähig und leicht zu behandeln ist, so muss es nach dem Abätzen vor den geringsten Drucken geschützt werden. Dagegen verträgt es starke Erschütterungen des Rahmens und schwaches Anblasen noch sehr gut.

Das Berussen der Bolometer wurde zunächst auf die gewöhnliche Weise mit einer Petroleum- oder Terpentinflamme vorgenommen. Dabei stellte sich heraus, dass die Bolometer nach der Berussung wegen der damit verbundenen Erhitzung einen erheblich kleineren Widerstand besassen, und dass vier möglichst gleich hergestellte Bolometerzweige wieder grössere Verschiedenheiten im Widerstand zeigten. Nach vielen Versuchen mit verschiedenen russenden Substanzen bewährte sich folgende Methode der kalten Berussung sehr gut, dieselbe gibt eine vollkommen gleichmässige, feine und doch gut deckende Russschicht, deren Ränder mit den Rändern der Bleche so scharf abschneiden, dass ein etwa vorhandenes Loch von 0,1 mm Durchmesser vollkommen frei gelassen wird. Der benutzte Petroleumbrenner besteht aus einem dünnen Messingröhrrchen von 4 mm Durchmesser, durch welches ein Docht gezogen ist. Zum Schutz gegen Luftströmungen befindet sich ein kegelförmiger Mantel über dem Brenner, auf den Schutzmantel ist ein Glascylinder übergreifend aufgesetzt. In dieser Stellung brennt die Lampe, ohne zu russen, während man es durch Heben des Cylinders vollkommen in der Hand hat, einen Russfaden von jeder gewünschten Feinheit oder Stärke bis zum gewöhnlichen Blaken zu erzeugen. Ueber dem Cylinder be-

findet sich ein Kupferblech von etwa 12 cmm Durchmesser, welches in der Mitte ein Loch von 4 mm Durchmesser hat. Da der Russfaden schnurgerade in die Höhe steigt, so lässt es sich leicht erreichen, dass sein Weg durch das Loch führt. Hier tritt er wieder als feiner Faden aus, und während das Kupferblech sehr heiss wird, so ist die Erwärmung, welche der zu berussende Körper erfährt, kaum noch bemerkbar. Durch einen solchen Russfaden werden die dünnen Bleche des Bolometers hindurchgeführt, während die nicht zu berussende Seite mit einer Metallplatte bedeckt ist, welche einen Abstand von weniger als ein Millimeter hat. Auf diese Weise überziehen sich die dünnen Platinstreifen allmählich mit einer sehr feinen Russchicht, während ihre Rückseite metallisch blank bleibt und sich auf der Metallplatte eine dicke Russschicht absetzt. Unter den so hergestellten Bolometern, deren Widerstand 60 Ohm beträgt, werden vier von möglichst gleichem Widerstand ausgesucht und bilden die vier Zweige einer Wheatstone'schen Brücke. Es brauchen die vier Zweige, natürlich nur paarweise, und zwar die an einer Gabelungsstelle des Hauptstromes zusammenstossenden, gleich zu sein. Fig. 4 zeigt schematisch die Anordnung der vier Brücken-

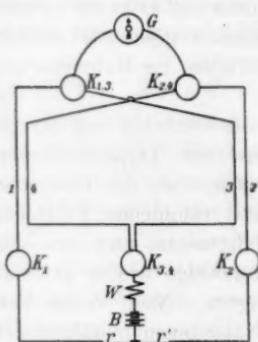


Fig. 4.

zweige, welche dadurch bedingt ist, dass es möglich sein soll, je zwei diagonale Zweige der Brücke zu gleicher Zeit bestrahlen zu lassen. Der von der Batterie  $B$  kommende Strom durchläuft den Regulirwiderstand  $W$ , theilt sich bei der Kupferplatte  $K_{3,4}$  und geht durch die Bolometerzweige 3 und 4 nach  $K_{1,3}$  und  $K_{2,4}$ , welches die Abzweigungspunkte für das Galvanometer  $G$  sind. Von diesen Punkten geht der Strom durch die Bolometerzweige 1 und 2. Zwischen  $K_1$  und  $K_2$  ist ein Rheochord  $rr'$  zur vollständigen Abgleichung der Brücke eingeschaltet. Vom Quecksilbercontact  $C$  des Rheochordes geht der Strom zur Batterie  $B$  zurück.

Das Bolometer als fertigen Apparat zeigt Fig. 5 in 2/5

der natürlichen Grösse. Die Punkte  $K_1$ ,  $K_{3.4}$  und  $K_3$  entsprechen denselben Punkten in Fig. 4, während die Punkte  $K_{1.3}$  und  $K_{2.4}$  der Fig. 4 in Fig. 5 verdeckt sind. Je zwei Schieferrahmen, wie dieselben aus den Figuren 2 und 3 bekannt sind, werden in den Hartgummistativen  $h$  und  $h'$  vereinigt, dass sie sich die mit den Platinstreifen belegten Seiten zuwenden, während diese Seiten einen Abstand von 3 mm haben. Die Streifen des einen Schieferrahmens stehen hinter den Intervallen des anderen, und da die Streifen 1 mm, die Intervalle aber 1,5 mm breit sind, so verdeckt kein Streifen einen anderen. Die dazwischen befindliche Luft findet bei ihrer Erwärmung durch die Oeffnungen  $s$  der Hartgummistative freien Zu- und Abzug. Das Stativ  $h$  ist in der Zeich-

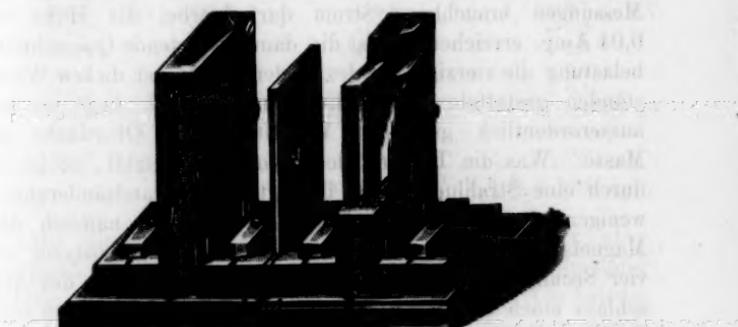


Fig. 5.

nung abgebrochen und legt die beiden Schieferrahmen frei, von denen der eine auch abgebrochen ist, um die abgeschrägten Theile des Schieferrahmens zu zeigen. Die Platinstreifen auf beiden Rahmen sind gleichfalls abgebrochen. Zwischen den Stativen  $h$  und  $h'$  ist eine geschwärzte Metallplatte  $g$  eingeschoben, diese Platte soll weder Strahlen reflectiren noch hindurchlassen. Ueber diesen Apparat wird ein Kasten gesetzt, in welchen die Grundplatte des Apparates schliessend hineinpasst. Zwei Seiten des Kastens sind mit Ausschnitten versehen, durch welche die Bestrahlung Zutritt erhält. An diesen Seiten werden Röhren angesetzt, in denen sich mehrere Diaphragmen befinden, so dass die Luft im Innern des Kastens an den äusseren Luftströmungen nicht theilnimmt. Die Verbindungen

des Bolometers mit Batterie, Element und Rheochord gehen durch die Grundplatte hindurch und treten zwischen einer doppelten Holzplatte, welche hier nicht mitgezeichnet ist, aus.

#### **Gebrauch des Bolometers.**

Zunächst prüft man das Bolometer auf die Constanz seiner Gleichgewichtslage. Bleibt dieselbe bei Schwankungen der Zimmertemperatur constant, so ist der Temperaturcoefficient aller vier Zweige der gleiche. Es war dies bei unserem Bolometer für ein Temperaturintervall von mehreren Graden erfüllt.

Dass die Beschaffenheit aller vier Zweige die gleiche ist, geht aus der ungeänderten Gleichgewichtslage bei einer Schwankung des Hauptstroms hervor. Der für die genauesten Messungen brauchbare Strom darf hierbei die Höhe von 0,04 Amp. erreichen; es ist die dann eintretende Querschnittsbelastung die vierzigfache des in der Praxis bei dicken Widerständen gestatteten; dass dieses möglich ist, liegt an dem ausserordentlich günstigen Verhältniss der Oberfläche zur Masse. Was die Trägheit des Bolometers betrifft, so ist die durch eine Strahlungsquelle bedingte Widerstandsänderung in weniger als vier Secunden beendet. Wurde nämlich dem Magnetsystem des Galvanometers eine Schwingungsdauer von vier Secunden gegeben, so zeigte dasselbe am Ende des Ausschlags einen deutlichen Umkehrpunkt und pendelte um seine Ruhelage herum, ohne im Sinne des Ausschlags wesentlich weiter zu wandern. Die geringe Trägheit des Bolometers wird ausser durch die geringe Dicke der Bolometerstreifen hauptsächlich dadurch bedingt, dass die Stellen *m* bez. *m'* (Fig. 2), welche am Schiefer angeklebt sind und bei der Bestrahlung an der Widerstandsänderung nicht sofort theilnehmen, einen ungefähr 70 mal grösseren electrischen Querschnitt besitzen als die nutzbaren Stellen. Erstens haben sie eine etwa zehnfache Dicke, insofern sie aus Platin und Silber bestehen, andererseits ist die Leistungsfähigkeit des Silbers etwa die siebenfache von der des Platin.

#### **Genauigkeit und Empfindlichkeit.**

Zur Prüfung der Genauigkeit der Strahlungsmessungen wurde folgender Versuch gemacht, welcher eine ziemlich con-

stante Strahlungsquelle voraussetzt. Eine kleine Glühlampe, welche von Accumulatoren gespeist wurde, und deren Gesamtstrahlung ungefähr gleich der von drei Kerzen oder vier Hefnerlichtern ist, bestrahlte zwei Zweige des Bolometers, deren Entfernung von der Glühlampe 1 m betrug. Zwischen Glühlampe und Bolometer war ein Fallbrett eingeschaltet, welches ein Loch für die Bestrahlung abwechselnd öffnete und verschloss. Hierdurch wurden folgende Ausschläge erzielt:

Ruhelage vor dem Öffnen	Umkehrpunkt nach dem Öffnen	Grösse des Ausschlags in mm	Abweichung vom Mittel
700,5	285,8	414,7	- 0,1
700,7	285,6	415,1	+ 0,3
700,2	285,3	414,9	+ 0,1
700,3	285,8	414,5	- 0,3
700,3	285,8	414,5	- 0,3
700,2	285,5	414,7	- 0,1
700,4	285,5	414,9	+ 0,1
700,8	286,0	414,8	0,0
700,9	286,2	414,7	- 0,1
701,0	286,2	414,8	0,0
Mittel 414,8		W. F. d. R. $\pm$ 0,04	

Bei diesen Versuchen besass das Galvanometer eine Empfindlichkeit von  $1,5 \cdot 10^{-9}$  Amp., während sein Widerstand 20 Ohm und der Abstand der Skala vom Spiegel 1,7 m betrug. Der von der Batterie kommende Hauptstrom war gleich 0,006 Amp., der Umkehrpunkt trat nach einer Bestrahlung von 8 Secunden ein.

Wie man sieht, ist die Gleichgewichtslage sowohl des Galvanometers wie des Bolometers eine gute, da die Ruhelage während der Beobachtungsreihe, welche etwa 10 Minuten in Anspruch nahm, nicht aus dem Intervall eines Millimeters herausgetreten ist. Die Abweichungen vom Mittel sind stets kleiner als 0,1 Proc. geblieben. Will man aus der Beobachtungsreihe einen wahrscheinlichen Fehler des Resultates berechnen, so ergibt sich dieser gleich 0,01 Proc. Die dem Ausschlage entsprechende Temperaturerhöhung eines Bolometerzweiges ist gleich  $0,15^{\circ}$  C. Ein Hefnerlicht bringt im gleichen Abstande eine Temperaturerhöhung von  $0,038^{\circ}$  hervor. Es sei erwähnt, dass die Strahlung eines Hefnerlichtes noch mit derselben

Genauigkeit gemessen werden kann. Denn es wurde noch dieselbe Genauigkeit erreicht, wenn der Hauptstrom auf das sechsfache erhöht und die Strahlung der Glühlampe so geschwächt wurde, dass die Grösse des Ausschlages dieselbe blieb; ferner war die Empfindlichkeit des Galvanometers bei diesen Versuchen noch nicht vollständig ausgenutzt.

Den in der Einleitung erwähnten Zweck haben wir hiermit erreicht und glauben in dem Bolometer einen Apparat zu besitzen, welcher unseren Anforderungen vollkommen genügt.

noch  
das  
ge-  
selbe  
bei  
mit  
be-  
t.

### III. Ueber die Spectra von Kupfer, Silber und Gold; von H. Kayser und C. Runge.

(Im Auszuge mitgetheilt von den Herrn Verfassern nach den Abhandlungen der Berl. Akad. d. Wiss. 1892.)

Die Spectren von Kupfer, Silber und Gold, die wir bei unserer spectralanalytischen Untersuchung der Elemente der ersten Mendelejeff'schen Gruppe<sup>1)</sup> vorläufig bei Seite gelassen hatten, werden in der vorliegenden Arbeit nachgeholt. Zur Erzeugung der Spectren haben wir wieder die früher beschriebenen Hülftsmittel benutzt. Die Elemente wurden mit einem Strom von etwa 20 Amp. bei 50 Volt. Spannung im Kohlebogen verdampft und ihr Spectrum durch ein Rowland'sches Concavgitter grösster Art erzeugt und photographirt. Die Bestimmung der Wellenlängen geschieht, indem auf einer Theilmaschine die photographischen Platten gemessen, für die stets auftretenden Linien des Eisens oder anderer Verunreinigungen der Kohle unsere früher bestimmten Werthe eingesetzt und daraus nach der Methode der kleinsten Quadrate die Wellenlängen der unbekannten Linien interpolirt werden. Diese beruhen also, wie unsere Eisenlinien, auf der Annahme  $D_1 = 5896,16$ ,  $D_2 = 5890,19$ .

Unser Augenmerk war hauptsächlich darauf gerichtet, Gesetzmässigkeiten in der Vertheilung der Linien zu entdecken, ähnlich denen, die wir in den Spectren der Alkalien und der Elemente der zweiten Mendelejeff'schen Gruppe beobachtet haben. Es zeigte sich indessen beim Kupfer, Silber und Gold, dass die gesetzmässig vertheilten Linien nur einen kleinen Bruchtheil aller Linien ausmachen. Immerhin haben wir für Kupfer und Silber je zwei Serien von Linienpaaren nachweisen können, die den beiden Nebenserien in den Spectren der Alkalien ganz analog sind.

Wir geben zuerst die Liste unserer Messungen. In der

1) Kayser u. Runge, Ueber die Spectren der Elemente, dritter Abschnitt, Abhandl. der Berl. Akad. d. Wiss. (1890).

ersten Columnen stehen die gemessenen Wellenlängen, in der zweiten ist die Fehlergrenze angegeben, die wir nach dem Aussehen der Linie und der Zahl unserer Messungen noch für möglich halten. Wir haben es vorgezogen, eine solche geschätzte Fehlergrenze statt des wahrscheinlichen Fehlers anzugeben, weil es zu mühsam wäre, den wahrscheinlichen Fehler für jede einzelne Linie zu bestimmen, und der durchschnittliche wahrscheinliche Fehler die Messungen in vielen Fällen genauer erscheinen lassen würde, als sie sind. Der wahrscheinliche Fehler der einzelnen Messung beträgt für nicht verbreiterte Linien auf den besten Platten nicht mehr als ein Hundertstel einer Ångström'schen Einheit, während er bei weniger guten aber immer noch brauchbaren Platten bis auf drei Hundertstel steigt. In der dritten Column ist die Intensität der Linien nach sechs Stufen geschätzt, wobei 1 die stärkste, 6 die geringste Intensität bedeutet. Die vierte Column enthält Bemerkungen über das Aussehen der Linien.

## Kupfer.

5782,30	0,03	2		4697,62	0,10	4	sehr unscharf
5732,53	0,03	6		4674,98	0,10	3	verbreitert
5700,39	0,03	2		4651,31	0,10	2	
5646,93	0,30	6	sehr unscharf	4642,78	0,15	5	sehr unscharf
5555,16	0,10	4		4587,19	0,15	1	"
5536,06	0,40	4	verbreitert	4589,98	0,15	2	umgekehrt, verbr.
5432,30	0,15	5	sehr unscharf	4531,04	0,10	2	umgekehrt, nach der weniger brechbaren Seite hin verbreitert
5408,56	0,15	5	" "				
5391,89	0,15	4	" "				
5360,22	0,05	5	" "	4513,39	0,10	5	verbreitert
5355,20	0,20	5	" "	4509,60	0,05	4	
5352,87	0,05	5	" "	4507,62	0,20	3	sehr unscharf
5292,75	0,05	3		4480,59	0,10	2	umgekehrt, nach der weniger brechbaren Seite hin verbreitert
5250,78	0,15	5	verbreitert				
5220,25	0,05	3					
5218,45	0,10	1	umgekehrt, nach der brechb. Seite verbr.	4415,79	0,10	3	verbreitert
5201,10	0,10	4	verbreitert	4397,42	0,15	6	sehr unscharf
5158,53	0,15	6	"	4378,40	0,05	2	umgekehrt
5158,33	0,20	2	umgek., s. unscharf	4354,91	0,20	5	sehr unscharf
5144,35	0,15	5	verbreitert	4336,17	0,10	5	verbreitert
5105,75	0,05	2	umgekehrt	4329,00	0,15	5	sehr unscharf
5076,42	0,15	5	verbreitert	4275,32	0,05	2	umgekehrt
5034,48	0,15	6	"	4267,48	0,15	6	verbreitert
4866,38	0,20	5	sehr unscharf	4259,63	0,10	3	" "
4794,23	0,20	5	" "	4253,53	0,10	5	" "
4767,69	0,20	5	" "	4249,21	0,05	4	
4704,77	0,05	2		4242,42	0,10	5	" "
				4231,20	0,10	6	sehr unscharf

4177,87	0,10	4	<b>verbreitert</b>	3648,52	0,05	6	<b>verbreitert</b>
4123,38	0,10	5	"	3645,32	0,05	5	"
4080,70	0,10	5	<b>sehr unscharf</b>	3641,79	0,05	5	"
4073,28	0,15	5	"	3636,01	0,05	5	"
4063,50	0,20	6	<b>unscharf</b>	3627,39	0,05	4	"
4062,94	0,10	1	nach der weniger brechbaren Seite hin <b>verbreitert</b>	3624,35	0,05	5	"
4056,8	0,50	5	nach d. brechbareren Seite hin <b>verbreitert</b>	3621,33	0,05	4	"
4022,83	0,10	1	nach der weniger brechbaren Seite hin <b>verbreitert</b>	3620,47	0,05	5	"
4015,8	0,50	6	nach d. brechbareren Seite hin <b>verbreitert</b>	3614,31	0,05	6	"
4010,96	0,20	5	<b>sehr unscharf</b>	3613,86	0,05	5	"
4003,18	0,05	5	<b>verbreitert</b>	3602,11	0,10	3	"
3925,40	0,05	5	<b>verbreitert</b>	3546,54	0,05	6	"
3921,38	0,05	6	"	3545,05	0,05	5	"
3899,48	0,10	6	"	3533,84	0,05	4	"
3861,88	0,20	5	"	3530,50	0,05	4	"
3860,64	0,05	4	"	3527,55	0,05	4	"
3825,18	0,20	6	"	3524,31	0,10	5	"
3821,01	0,05	6	"	3520,37	0,05	4	"
3812,08	0,05	6	"	3512,19	0,05	3	"
3805,33	0,05	5	"	3500,37	0,05	6	"
3771,96	0,05	4	"	3498,11	0,05	5	"
3759,53	0,05	5	"	3488,89	0,05	6	"
3741,32	0,05	4	"	3487,62	0,05	6	"
3734,27	0,05	5	"	3483,82	0,05	4	"
3712,05	0,05	5	"	3476,07	0,05	4	"
3700,63	0,05	4	"	3454,76	0,05	4	"
3688,60	0,25	5	<b>sehr unscharf</b>	3450,47	0,10	3	"
3684,75	0,05	5	<b>verbreitert</b>	3422,22	0,10	5	<b>sehr unscharf</b>
3676,97	0,05	5	"	3420,20	0,05	6	<b>verbreitert</b>
3672,00	0,05	5	"	3415,89	0,10	5	"
3665,85	0,05	5	"	3413,41	0,05	5	"
3659,44	0,05	6	"	3404,73	0,05	5	"
3656,90	0,05	6	"	3402,28	0,05	5	"
3655,99	0,05	5	"	3396,39	0,05	6	"
3654,6	0,50	5	<b>sehr unscharf</b>	3395,52	0,05	5	"
3652,56	0,15	6	" "	3392,10	0,05	6	<sup>1)</sup> <b>sehr unscharf</b>
				3388,21	0,15	6	<b>verbreitert</b>
				3384,88	0,05	5	"
				3381,52	0,05	4	"
				3375,74	0,05	5	"
				3365,46	0,10	4	"

1) Wir führen an dieser Stelle in unserer Originalabhandlung noch die Wellenlängen 3398,09 und 3391,09 auf, von denen wir aber mittlerweile erkannt haben, dass sie keine Kupferlinien sind. Auch die dort aufgeführten Linien 3057,73 und 2345,59 sind zu streichen. — Auch unter den bei unserer früheren Publication aufgeführten Zinklinien (Wied. Ann. 43. p. 395 und 396) bitten wir die Wellenlängen 4058,02, 4019,75, 3740,12, 3683,63, 3671,71, 3572,90, 2873,89, 2833,12, 2823,27, 2802,11, 2697,54, 2663,25, 2577,84, 2393,88, 2246,90, welche dem Blei angehören, und 2913,63, 2863,48, 2706,64, welche dem Zinn angehören, zu streichen.

3354,57	0,10	5	verbreitert	2991,91	0,10	5	sehr unscharf
3349,38	0,10	4	"	2986,10	0,10	4	" "
3342,99	0,15	6	sehr unscharf	2982,91	0,10	5	" "
3337,95	0,05	4	"	2979,52	0,10	5	" "
3329,68	0,05	4	verbreitert	2978,42	0,10	5	" "
3319,76	0,05	4	"	2961,25	0,10	3	umgekehrt verbreitert
3317,28	0,05	4	"	2951,38	0,10	4	"
3308,10	0,05	2	"	2925,65	0,10	5	"
3292,95	0,05	5	"	2924,99	0,10	6	"
3290,62	0,05	3	sehr unscharf	2911,29	0,10	5	"
3282,78	0,05	4	verbreitert	2891,77	0,10	5	sehr unscharf
3279,89	0,05	5	"	2890,97	0,10	5	" "
3277,35	0,05	6	"	2883,03	0,05	4	" "
3274,06	0,03	1	umgekehrt	2879,04	0,20	5	" "
3266,05	0,05	5	verbreitert	2875,66	0,20	5	" "
3247,65	0,03	1	umgekehrt	2874,60	0,20	5	" "
3243,21	0,03	4	verbreitert	2792,07	0,10	5	" "
3235,74	0,05	4	"	2786,65	0,10	5	" "
3231,19	0,05	4	"	2783,67	0,10	5	" "
3226,61	0,05	5	"	2782,73	0,10	5	" "
3224,69	0,03	5	"	2769,37	0,20	6	verbreitert
3223,47	0,05	5	"	2768,94	0,10	4	"
3211,47	0,10	5	"	2766,50	0,05	3	umgekehrt u. nach d. weniger brechbaren Seite verbreitert
3208,32	0,05	4	"				
3194,17	0,05	4	"				
3175,81	0,10	5	sehr unscharf	2751,86	0,20	6	verbreitert
3169,73	0,05	4	verbreitert	2751,38	0,10	4	sehr unscharf
3160,09	0,05	5	"	2724,04	0,10	4	" "
3151,67	0,05	5	"	2715,67	0,10	4	" "
3146,93	0,05	4	"	2696,83	0,15	6	verbreitert
3142,47	0,05	4	"	2687,85	0,15	6	"
3140,42	0,05	4	"	2681,16	0,15	6	"
3128,73	0,05	4	"	2676,59	0,10	5	stark nach d. weniger brechbaren Seite hin verbreitert
3126,22	0,05	3	"				
3120,53	0,05	5	"				
3116,48	0,05	4	"	2672,24	0,15	5	sehr unscharf
3113,59	0,05	5	"	2651,78	0,10	5	" "
3108,64	0,05	3	"	2649,93	0,10	5	" "
3099,97	0,05	4	"	2645,45	0,10	5	" "
3094,07	0,05	5	"	2635,02	0,10	4	" "
3073,89	0,05	4	"	2630,15	0,10	4	" "
3070,86	0,10	6	"	2627,49	0,10	5	" "
3068,50	0,05	3	"	2618,46	0,05	1	umgekehrt
3053,52	0,10	6	"	2605,08	0,15	6	sehr unscharf
3052,73	0,10	6	"	2580,52	0,15	5	" "
3044,18	0,05	5	"	2579,40	0,15	5	" "
3036,17	0,05	3	"	2570,76	0,15	5	verbreitert
3030,33	0,10	5	"	2569,99	0,15	5	sehr unscharf
3025,07	0,10	5	"	2567,17	0,15	6	verbreitert
3022,65	0,10	4	"	2563,54	0,15	5	" nach der weniger brechbaren Seite hin.
3021,73	0,10	5	"				
3012,07	0,05	4	vielleicht eine Nickellinie	2553,38	0,15	6	verbreitert nach der weniger brechbaren Seite hin
3010,92	0,05	4	"				
2997,46	0,05	4	"				

2547,67	0,15	5	verbreitert nach der weniger brechbaren Seite hin	2215,78	0,03	3	umgekehrt
				2214,68	0,03	2	"
				2210,35	0,05	5	
2494,97	0,05	5	umgekehrt	2199,77	0,03	2	"
2492,22	0,05	3	verbreitert	2192,35	0,05	5	verbreitert
2460,98	0,15	5	verbreitert	2189,69	0,05	5	
2458,97	0,15	5	"	2181,80	0,05	4	umgekehrt
2441,72	0,05	3	umgekehrt	2179,41	0,10	4	
2406,82	0,15	2	verbreitert nach der weniger brechbaren Seite hin	2178,97	0,05	3	"
				2171,88	0,20	6	"
				2169,49	0,05	6	
2400,18	0,05	4		2165,20	0,05	4	"
2392,71	0,05	2	umgekehrt und nach der weniger brechbaren Seite verbr.	2149,05	0,05	5	
2369,97	0,05	3		2136,05	0,05	5	
2363,28	0,05	6		2126,11	0,05	5	
2356,68	0,05	4	verbreitert	2123,06	0,05	5	
2319,70	0,05	4	verbreitert	2112,19	0,05	6	
2303,18	0,05	3		2104,88	0,05	4	
2294,44	0,05	5		2085,40	0,10	6	"
2293,92	0,05	1	umgekehrt	2068,45	0,10	6	
2288,19	0,05	4		2061,77	0,10	6	
2282,20	0,15	6	verbreitert	2055,08	0,10	6	
2276,30	0,05	4		2043,73	0,10	6	
2263,20	0,05	3	umgekehrt	2037,28	0,10	6	
2260,58	0,05	4		2035,90	0,20	6	
2247,08	0,05	4	verbreitert	2025,14	0,20	5	"
2244,36	0,05	6		2016,76	0,20	6	
2242,68	0,05	4		2015,53	0,20	6	
2240,89	0,20	6	verbreitert	2013,19	0,20	6	
2238,52	0,05	5	umgekehrt	2009,31	0,20	6	
2236,40	0,05	6		2003,50	0,20	6	
2230,16	0,05	2	"	1999,68	0,20	6	
2228,95	0,05	4	"	1995,16	0,20	6	
2227,85	0,05	2	"	1989,24	0,20	6	
2225,77	0,05	3	"	1979,26	0,20	6	
2218,21	0,05	5	"	1971,99	0,20	6	
				1956,83	0,20	6	
				1943,88	0,20	6	

## Silber.

5667,72	0,20	4	sehr unscharf	5276,4	0,50	6	nach der weniger brechbaren Seite hin
5545,86	0,20	4	nach der weniger brechbaren Seite hin	5209,25	0,05	1	verbreitert
			verbreitert	5123,85	0,20	6	umgekehrt
5471,72	0,05	3		4993,2	0,50	6	verbreitert
5465,66	0,05	1	umgekehrt	4888,46	0,10	5	sehr unscharf
5436,0	0,50	5	sehr unscharf	4874,36	0,15	4	verbreitert
5333,5	0,50	5	nach der weniger brechbaren Seite hin	4848,33	0,25	4	nach der weniger brechbaren Seite hin
			verbreitert	4797,0	0,50	5	verbreitert
5329,93	0,20	4	nach der weniger brechbaren Seite hin	4678,04	0,20	4	"
			verbreitert				verbreitert

4668,70	0,10	2	nach der weniger brechbaren Seite hin verbreitert	3624,0	0,50	6	sehr unscharf verbreitert
4616,03	0,20	4	sehr unscharf	3547,3	0,50	6	"
4556,13	0,20	4	"	3505,43	0,20	6	"
4476,29	0,10	3	nach der weniger brechbaren Seite hin verbreitert	3501,90	0,10	4	"
4396,49	0,10	5	verbreitert	3499,65	0,20	6	"
4379,45	0,15	4	nach " der weniger brechbaren Seite hin verbreitert	3383,00	0,03	1	umgekehrt verbreitert
4311,28	0,10	4	nach " der weniger brechbaren Seite hin verbreitert	3327,82	0,05	6	verbreitert
4212,1	1,00	2	umgekehrt	3305,77	0,05	5	"
4055,44	0,10	3	"	3280,80	0,03	1	umgekehrt verbreitert
3991,9	1,00	6	sehr unscharf	3232,94	0,10	4	"
3981,87	0,15	3	nach der weniger brechbaren Seite hin verbreitert	3170,66	0,05	4	"
3943,1	0,50	6	verbreitert	3130,09	0,05	3	"
3940,3	0,50	6	"	3099,19	0,05	5	"
3914,47	0,20	5	sehr unscharf	2938,42	0,10	3	"
3907,63	0,20	5	"	2824,50	0,10	2	"
3841,3	2,00	5	nach der weniger brechbaren Seite hin verbreitert	2721,84	0,05	4	"
3810,6	2,00	5	sehr unscharf	2575,70	0,10	3	"
3710,1	1,00	6	"	2447,94	0,05	5	"
3681,8	0,50	5	nach der brechbare- ren Seite hin ver- breitert	2437,84	0,05	4	"
				2413,26	0,05	4	"
				2375,1	1,00	1	sehr unscharf
				2331,41	0,05	4	"
				2324,73	0,05	4	"
				2320,31	0,05	4	"
				2317,10	0,05	4	"
				2312,5	0,50	2	" umgekehrt "
				2309,74	0,10	1	"
				2248,79	0,05	4	"
				2246,46	0,05	4	"

## Gold.

6278,37	0,05	4		3320,32	0,05	4	nach der weniger brechbaren Seite hin verbreitert
5957,24	0,05	4		3308,42	0,05	5	"
5863,17	0,05	4		3265,18	0,05	5	"
5837,64	0,05	3		3230,73	0,05	4	verbreitert
5656,00	0,05	4		3204,81	0,05	4	"
5230,47	0,05	4		3194,82	0,05	4	"
5064,75	0,05	5		3181,90	0,10	6	"
4792,79	0,05	3		3127,03	0,15	6	"
4488,46	0,05	4		3122,88	0,03	3	umgekehrt
4437,44	0,05	4		3117,08	0,05	4	verbreitert
4364,72	0,10	6		3038,25	0,05	6	"
4241,99	0,05	5		3033,38	0,05	3	sehr unscharf
4084,26	0,05	5		3029,32	0,05	3	"
4065,22	0,05	3		3024,67	0,15	5	"
4041,07	0,05	5		3014,32	0,10	5	verbreitert
3909,54	0,05	5		2975,73	0,10	6	"
3898,04	0,05	4	verbreitert	2973,67	0,10	5	sehr unscharf
3553,72	0,05	5	"				
3467,19	0,10	6	"				

2970,55	0,10	5	verbreitert	2688,86	0,05	4	
2963,89	0,05	4	"	2676,05	0,03	1	umgekehrt
2962,12	0,10	6	sehr unscharf	2590,19	0,05	4	
2932,33	0,05	3	verbreitert	2544,30	0,05	4	
2913,63	0,05	4		2510,56	0,05	4	
2905,98	0,05	3		2428,06	0,03	1	"
2892,07	0,05	4	"	2387,85	0,05	4	
2883,55	0,05	4		2364,69	0,05	4	
2748,35	0,05	4	umgekehrt	2352,75	0,05	4	
2701,08	0,05	4	"	2283,42	0,05	4	
2694,40	0,05	6	verbreitert				

Die Spectren von Kupfer, Silber und Gold zeigen keine so grosse Regelmässigkeit wie die der Alkalien, in denen alle Linien nach einem Plane angeordnet erscheinen. Ja, ohne die Analogie mit den in anderen Spectren beobachteten Gesetzmässigkeiten würde man vielleicht die Vertheilung aller Linien für ganz regellos halten. Wenn man aber die analogen Erscheinungen in den anderen Spectren berücksichtigt, so wird doch eine gewisse Ordnung erkennbar, wenn sie sich auch nur auf verhältnismässig wenige der zahlreichen Linien erstreckt.

Was zunächst das Kupfer betrifft, so fallen eine Anzahl Paare von starken Linien desselben Charakters mit nahezu übereinstimmenden Schwingungsdifferenzen sogleich in die Augen. So die stark verbreiterten Linien bei 5218 und 5153, sowie bei 4063 und 4023, das Paar von scharfen starken Linien bei 5782 und 5700 und das auffallende Paar von starken umgekehrten Linien bei 3274 und 3248. Wenn man nun das ganze Spectrum nach Paaren mit derselben Schwingungsdifferenz durchsucht, so finden sich die folgenden:

$\lambda$	$\frac{1}{\lambda}$	Differenz	Fehler- grenze d. Differenz	Bemerkungen
5782,30	17294,2			Scharfes starkes Paar.
5700,39	17542,7	248,5	0,2	
5220,25	19156,2			
5218,45	19162,8	248,7	0,9	Stark verbreitetes umgekehrtes Paar mit einem schwächeren Begleiter.
5153,33	19404,9			
4531,04	22070,0			
4480,59	22318,5	248,5	1,0	Beide Linien umgekehrt und nach dem rothen Ende des Spectrums hin verbreitert.
4063,50	24609,8			
4062,94	24612,7	248,8	1,8	Zwei starke nach dem rothen Ende des Spectrums verbreiterte Linien mit einem schwachen Begleiter.
4022,83	24858,1			

$\lambda$	$\frac{1}{\lambda}$	Differenz	Fehler-grenze d. Differenz	Bemerkungen
4056,8	24650,0	251,6	6,2	Zwei schwächere, nach dem violetten Ende des Spectrums verbreiterte Linien.
4015,8	24901,6			
3861,88	25894,1	248,8	2,7	Zwei gleichstarke, ein wenig verbreiterte Linien.
3825,13	26142,9			
3688,6	27110,6	252,2	5,6	Zwei stark verbreiterte schwächere Linien.
3654,6	27362,8			
3274,06	30543,1	248,4	0,6	Zwei auffallend starke umgekehrte Linien.
3247,65	30791,5			

Bei dem zweiten und vierten Paare gibt der schwächere Begleiter mit der kleineren Wellenlänge zusammen die constante Schwingungsdifferenz. Aehnliches kommt auch bei einigen der Triplets der ersten Nebenserie im Spectrum von Strontium, Zink, Cadmium, Quecksilber vor, während die Alkalien nur reine Paare besitzen. Als Mittel der acht Schwingungsdifferenzen ergibt sich, wenn die Beobachtungen nach ihrer Genauigkeit berücksichtigt werden, 248,5, und es zeigt die vierte Column der Tabelle, dass die Abweichungen vom Mittel innerhalb der Genauigkeitsgrenzen liegen. Sie gibt nämlich an, wie weit die gefundenen Schwingungsdifferenzen nach den Fehlergrenzen, die wir bei den betreffenden Linien angegeben haben, von der Wahrheit abweichen können.

Versucht man nun diese Paare in Serien zu ordnen, so wird man das starke Paar 3274, 3247 bei Seite lassen, da es seinem Charakter nach gewiss nicht mit einem der vorigen in einer Serie vereinigt sein kann. Denn in allen Serien nimmt die Intensität der Linien zugleich mit der Wellenlänge ab. Von den übrigen Paaren wird man dem Aussehen nach ohne Besinnen das zweite, vierte und siebente Paar als zusammengehörig herausheben und nun zunächst untersuchen, ob diese drei Paare eine Serie bilden, bei der die zweite Constante ungefähr denselben Werth hat, wie bei allen anderen Serien, ob sie also in die Rydberg'sche Tafel der Schwingungsdifferenzen<sup>1)</sup> passen. Die ersten Linien der drei Paare geben die Schwingungsdifferenzen: 5453,1, 2501,3; die zweiten Linien:

1) Vergl. Kayser und Runge, Ueber die Spectren der Elemente. 4. p. 65. Abhandl. der Berl. Acad. d. Wiss. 1891.

5453,2, 2504,7 und passen somit zwischen die Hauptserie des Lithiums (5544,6, 2545,0) und die zweite Nebenserien des Natriums (5384,7, 2486,2). Darnach wird man den Paaren die Ordnungszahlen 4, 5, 6 zuweisen müssen und wegen der verbreiterten Linien und des erwähnten Umstandes der schwachen Begleiter ihre Serie als erste Nebenserien betrachten. Noch eine weitere Analogie mit anderen Spectren zeigt nun das fünfte Paar 4057, 4016, das, von etwas kleinerer Wellenlänge als das Paar  $n = 5$  der ersten Nebenserien, nach der violetten Seite hin abschattirt ist. Dasselbe ist gerade bei dem Gliede  $n = 5$  der ersten Nebenserien mehrfach beobachtet worden (beim Zink, Cadmium, Quecksilber).

Die Formeln für diese Serien sind:

$$31591,6 - 131150 n^{-2} - 1085060 n^{-4}$$

$$31840,1 - 131150 n^{-2} - 1085060 n^{-4}.$$

Es bleiben nun noch drei Paare übrig: das erste, das dritte und das sechste der Tabelle. Die Schwingungsdifferenzen der grösseren Wellenlängen sind 4775,8, 3824,1 und die der kleineren 4775,8, 3824,4. Da sie ganz und garnicht in die Rydberg'sche Tafel passen, so wird man annehmen müssen, dass diese drei Paare nicht zu einer Serie gehören, und man hat ohne weitere Voraussetzung kein Mittel, zu erkennen, ob etwa zwei unter ihnen einer zweiten Nebenserien angehören. Wenn man aber von der Voraussetzung Gebrauch macht, dass, wie in den Spectren der anderen Elemente, so auch hier die beiden Nebenserien nahezu an derselben Stelle auslaufen, dass also die erste Constante in jeder der Formeln für die ersten und zweiten Linien der Paare näherungsweise denselben Werth hat, wie in der entsprechenden Formel der ersten Nebenserien, so findet man, dass das dritte und sechste Paar der Tabelle mit den Ordnungszahlen vier und fünf der Anforderung genügen, für die zweite Constante nahezu denselben Werth zu liefern, wie alle anderen Serien. Die Formeln sind:

$$31591,6 - 124809 n^{-2} - 440582 n^{-4}$$

$$31840,1 - 124809 n^{-2} - 440582 n^{-4}.$$

Allerdings ist nun das erste Paar nicht in die Serien aufgenommen. Dass es mit dem ultravioletten Paare 3274, 3248 zu einer Hauptserie gehörte, wie sie bei allen Alkalien auftritt,

scheint uns nicht wahrscheinlich. Ausser der grossen Verschiedenheit in Intensität und Charakter spricht auch dagegen, dass die Schwingungsdifferenzen in beiden Paaren übereinstimmen, was bei der Hauptserie nicht der Fall sein dürfte. Eher scheint es uns denkbar, dass das ultraviolette Paar das erste der Hauptserie bildet, die dann weiterhin aus so kleinen Wellen besteht, wie sie nicht mehr haben beobachtet werden können.

In seiner umfangreichen Abhandlung hat auch Rydberg<sup>1)</sup> das Kupferspectrum auf Serien hin untersucht. Aber die Beobachtungen, die ihm zu Gebote standen, waren zu unvollständig und ungenau, als dass er den wahren Sachverhalt errathen konnte. Er nimmt übereinstimmend mit uns 5218, 5153 als Paar der ersten Nebenserie an, von der ihm aber nur dieses eine bekannt ist. Zur zweiten Nebenserie rechnet er 5782, 5700 und die beiden Linien 4704,77, 4651,31. Diese beiden geben aber garnicht die verlangte Schwingungsdifferenz 248,5, sondern nach unseren Messungen 244,3 mit der Fehlergrenze von nur 0,7. Das ultraviolette Paar rechnet auch Rydberg zur Hauptserie.

Die Wellenlängen, die man für die anderen Werthe von  $n$  aus den Formeln berechnet, haben wir nicht beobachten können. Dennoch ist es von Interesse, einige der berechneten Wellenlängen anzugeben. Wir führen zugleich auch die Werthe der Formeln für  $n = 4, 5, 6$  an.

$n$	Erste Nebenserie		Zweite Nebenserie	
	$\lambda$ berechnet	$\lambda$ berechnet	$\lambda$ berechnet	$\lambda$ berechnet
3	27597	25826	8140	7979
4	5220,24	5153,39	4531,04	3861,85
5	4063,47	4022,85	4480,59	3825,14
6	3688,50	3655,00	3599,1	3567,2
7	3513,3	3482,9	3464,9	3435,3
8	3415,8	3386,8		

$n = 3$  ist wie in allen Formeln die kleinste Zahl, für die man einen positiven Werth erhält. Was die berechnete Zahl 3599,1 betrifft, so ist zu bemerken, dass die von uns bei 3599,2 beobachtete Linie ihrem Aussehen und ihrer Intensität

1) Rydberg, Recherches sur la constitution des spectres d'émission des éléments chimiques (Kongl. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar. 23. 1890).

nach nicht zu der Serie gehören kann. Die für  $n = 3$  berechneten Werthe können der weiten Extrapolation wegen sehr wohl um einige Hundert Ångström'scher Einheiten von den wahren Werthen abweichen.

Die Ansätze von Serien, die Rydberg im Silberspectrum aufgefunden und in der oben erwähnten Abhandlung mitgetheilt hat, finden wir durchaus bestätigt. Wir haben die Serien um sechs Linien vervollständigen können. Indessen wollen wir für die Darstellung nichts als bekannt voraussetzen, sondern zeigen, wie man beim Anblick des Silberspectrums auf die Serien aufmerksam werden würde.

Im Silberspectrum findet sich ebenso wie beim Kupfer im Ultraviolet ein auffallend starkes Paar umgekehrter Linien 3383,00 und 3280,80, und da noch einige andere auffallende Paare dieselbe Schwingungsdifferenz ergeben, so liegt es nahe, alle Paare mit dieser Schwingungsdifferenz aufzusuchen. In der folgenden Tabelle sind alle zusammengestellt.

$\lambda$	$\frac{1}{\lambda}$	Differenz	Fehler-grenze d. Differenz	Bemerkungen
5545,86	18031,5	920,8	2,5	Beide Linien nach dem rothen Ende hin verbreitert, die brechbarere wesentlich schwächer.
5276,4	18952,3			Zwei starke umgekehrte Linien mit einem schwächeren Begleiter. Der Begleiter gibt mit der brechbareren die constante Schwingungsdifferenz.
5471,72	18275,8	920,8	0,4	Zwei etwas unscharfe schwächere Linien.
5465,66	18296,0			Zwei nach dem rothen Ende hin verbreiterte Linien gleichen Charakters.
5209,25	19196,6			Zwei umgekehrte stark verbreiterte Linien.
4888,46	20456,3	920,2	1,4	Beide Linien nach dem rothen Ende hin verbreitert. Die brechbarere ist schwächer.
4678,04	21376,5			Beide Linien stark verbreitert, die brechbarere nach der brechbareren Seite hin.
4668,70	21419,2	920,7	1,0	Sehr starke umgekehrte Linien.
4476,29	22339,9			
4212,1	23741,1	917,1	6,3	
4055,44	24658,2			
3981,87	25113,8	919,1	14,5	
3841,8	26032,9			
3810,6	26242,6	918,0	17,5	
3681,8	27160,6			
3383,00	29559,6	920,8	0,6	
3280,80	30480,4			

Bei dem zweiten Paare gibt wie beim zweiten Paare des Kupferspectrums der schwächere Begleiter die constante Schwingungsdifferenz. Sucht man die Paare in Serien zu ordnen, so wird man das letzte Paar weglassen, weil kein ähnliches Paar vorhanden ist, das ihm in einer Serie vorangehen könnte. Von den übrigen fällt der ähnliche Charakter des zweiten, fünften und siebenten beim Anblick der photographischen Platten in die Augen, sodass man geneigt sein wird, sie als zusammengehörig zu betrachten. Die Schwingungsdifferenzen der ersten Linien sind 5465,3, 2501,5, die der zweiten Linien 5461,6, 2502,4. Sie passen darnach sehr gut in die Rydberg'sche Tafel und sind den entsprechenden Zahlen der ersten Nebenserie des Kupfers beinahe gleich. Man muss den Paaren daher die Ordnungszahlen 4, 5, 6 geben. Dann erhält man die Formeln

$$30712,4 - 130621 n^{-2} - 1093823 n^{-4}$$

$$31633,2 - 130621 n^{-2} - 1093823 n^{-4}.$$

Von den übrig bleibenden Paaren haben das vierte und sechste das gleiche Aussehen, und die Schwingungsdifferenz der ersten Linien ist 3694,6, der zweiten 3693,0 Zahlen, die nicht viel abweichen von den Differenzen der zur zweiten Nebenserie gerechneten Kupferlinien. Nach der Rydberg'schen Tafel kann man berechnen, wo das folgende Paar der Serie ungefähr liegen müsste und findet an der berechneten Stelle die eine der beiden Linien 3710,1; die andere, die auch bei den übrigen Paaren die schwächere ist, konnte nicht beobachtet werden. Nun ist man im Stande, die drei Constanten der Formeln ohne weitere Voraussetzung zu berechnen und findet:

$$30696,2 - 123788 n^{-2} - 394303 n^{-4}$$

$$31617,0 - 123788 n^{-2} - 394303 n^{-4}$$

Die zweite Constante hat nahezu denselben Werth, wie in allen übrigen Formeln, und die ersten Constanten der beiden Formeln haben sehr nahe dieselben Werthe, wie für die erste Nebenserie. Wir finden dadurch überzeugend dargethan, dass die Paare richtig zu Serien zusammengefasst sind, obgleich zwei Paare übrig bleiben. Auch gewinnen nun die beiden Serien im Kupferspectrum an Sicherheit, da die Beziehungen

mit den Silberlinien deutlich hervortreten. In der beifolgenden Figur sind die Serien zusammen mit dem ultravioletten Paare schematisch gezeichnet. Jedem der beiden Elemente entspricht in der Figur ein oberer und ein unterer Streifen. Im oberen Streifen ist die erste Nebenserien mit stärkeren Linien eingezeichnet, im unteren die zweite Nebenserien mit schwächeren. Das starke Paar im Ultravioletten ist durch Linien angedeutet, die durch beide Streifen gehen. Die Zahlen vor den Paaren bedeuten die Werthe, die man  $n$  geben muss, um durch die Formeln die reciproken Wellenlängen des betreffenden Paares zu erhalten.

$\lambda$	6000 5500 5000 4500 4000 3500																
$1/\lambda$	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
Cu			4					5		6							
								4		5							
Ag			4					5		6							
								4		5							

Man bemerke, wie die Serien für das grössere Atomgewicht aus langsameren Schwingungen bestehen. Das ultraviolette Paar liegt in beiden Spectren relativ zu den Serien beinahe an derselben Stelle, und die ersten Nebenserien sind für Kupfer und Silber fast congruent. Aus den Formeln berechnet man die folgenden Wellenlängen:

$n$	Erste Nebenserie.	Zweite Nebenserie.
3	37106	27657
4	5471,70	5209,24
5	4212,75	4055,44
6	3810,97	3681,77
7	3624,4	3507,3
8	3520,6	3410,0

Von diesen sind die sich für  $n = 4, 5, 6$  ergebenden Werthe zur Berechnung der Formeln benutzt (ausser 3587,5 der zweiten Nebenserie). Von den übrigen berechneten Wellenlängen sind nur beobachtet  $n = 7$  der ersten Nebenserie bei 3624,0 und wahrscheinlich auch das Paar  $n = 3$  der zweiten Nebenserie. Denn Becquerel gibt zwei Linien bei 8250, 7710 an. Auch in diesen Formeln ist wie immer  $n = 3$  die kleinste Zahl, für die man aus den Formeln positive Werthe erhält.

Im Spectrum des Goldes findet sich ebenso wie beim Kupfer und Silber im Ultraviolet ein starkes Paar 2676, 2428. Aber die beiden Wellenlängen sind, wie man nach dem Atomgewicht nicht vermuten würde, viel kleiner als die entsprechenden für Kupfer und Silber, und es erscheint daher zweifelhaft, ob dieses Paar wirklich für Gold dieselbe Rolle spielt. Gesetzt es wäre der Fall, so sollte man erwarten, noch weitere Paare mit derselben Schwingungsdifferenz zu finden. Es gibt aber nach unsrern Messungen nur ein weiteres Paar, das in Frage kommen könnte, 6278,37 und 5064,75. Für jenes Paar, wie für dieses, erhält man als Differenz der reciproken Wellenlängen 3816,6. Rydberg ist der Ansicht, dass den beiden Paaren mit Begleiter im Goldspectrum die drei Linien 5863,17, 5837,64, 4792,79 entsprechen; aber hier ergibt sich als Differenz der reciproken Wellenlängen 3809,1, was wir bei der Genauigkeit der Messung nicht für eine hinreichende Ueber-einstimmung mit der Differenz 3816,6 des ultravioletten Paares halten. Wir sind darnach nicht im Stande im Goldspectrum die Serien anzugeben.

Die Schwingungsdifferenzen der Paare in allen drei Spectren wachsen wieder mit wachsendem Atomgewicht

	$\frac{1}{\lambda}$	Atomgewicht
Cu	248,5	63,2
Ag	920,8	107,7
Au	3816,6	196,2

und zwar ergeben sich, wenn man die Schwingungen durch das Quadrat des Atomgewichts dividirt, die Zahlen 622, 794, 991, auf deren Uebereinstimmung der Ordnung nach schon Rydberg aufmerksam gemacht hat.

Da wir mit der vorliegenden Abhandlung die Spectren der beiden ersten Gruppen des Mendelejeff'schen natürlichen Systems der Elemente abgeschlossen haben, wird es nicht unzweckmässig sein, die Resultate für alle untersuchten Elemente zusammenstellen und zu vergleichen.

Wir haben in den Spectren aller dieser Elemente (mit Ausnahme von Gold und Baryum) Serien nachweisen können, die durch unsere Formel genügend dargestellt werden. Betrachtet man die Lage dieser Serien bei den verschiedenen

Elementen; so sieht man sofort, dass sie sich in vier Abtheilungen zerlegen, nämlich

- A) Li, Na, K, Rb, Cs
- B) Cu, Ag, Au<sup>1)</sup>
- C) Mg, Ca, Sr
- D) Zn, Cd, Hg.

In jeder dieser vier Abtheilungen zeigt sich nun vollkommene Homologie, und es rücken in jeder die sämmtlichen Serien mit wachsendem Atomgewicht in gesetzmässiger Weise nach dem Ende der längeren Wellen.

In Abtheilung A besitzt wahrscheinlich jedes Element drei Serien, eine sehr starke Hauptserie und zwei Nebenserien, deren erste stärkere aber unschärfere Linien besitzt als die zweite. Jedes Glied jeder Serie besteht aus einem Linienpaar, dessen Schwingungsdifferenz constant ist für die Nebenserien, für die Hauptserie aber gesetzmässig nach der Seite der kleineren Wellenlängen hin abnimmt. Mit zunehmendem Atomgewicht werden die Serien schwächer und wahrscheinlich in Folge davon haben wir bei Rubidium und Caesium die schwächere zweite Nebenserie nicht mehr gefunden.

Auch in Abtheilung B haben wir die beiden Nebenserien von Paaren mit constanter Schwingungsdifferenz für Cu und Ag nachweisen können, während wir bei Au keine Serie fanden, vielleicht aus dem für Rb und Cs bemerkten Grunde. Jedes Element dieser Abtheilung besitzt außerdem im Ultravioletten ein sehr starkes umgekehrtes Paar mit der dem Element eigenthümlichen Schwingungsdifferenz; diese Linien sind die stärksten des ganzen Spectrums. Ob man in ihnen das erste Glied einer Hauptserie sehen soll, ist zweifelhaft; da kein anderes entsprechendes Paar beobachtet ist, lässt sich eine solche Hypothese nicht controlliren. Ebenso gut ist es möglich, dass wir wirklich ein isolirtes Linienpaar vor uns haben, welches dieselbe Rolle spielt, wie die isolirten Linien der Abtheilung D.

Die Abtheilung C umfasst die Erdalkalien. Ihre Spectren besitzen je zwei Nebenserien, deren Glieder aber durch Triplets

1) Gold ist hier mit aufgeführt, obgleich Serien nicht beobachtet worden sind, wegen des starken ultravioletten Linienpaars, das denen im Kupfer- und Silberspectrum zu entsprechen scheint.

gebildet sind. Die Serien rücken wieder, — wie überhaupt in allen vier Abtheilungen — mit wachsendem Atomgewicht nach dem rothen Ende des Spectrums und werden gleichzeitig schwächer. Bei dem letzten Elemente, welches in diese Abtheilung hineingehören sollte, Baryum, haben wir vielleicht aus diesem Grunde keine Serien gefunden. Hauptserien sind hier nicht vorhanden.

Die vierte Abtheilung *D* umfasst wieder Metalle, deren Spectra je zwei Serien von Triplets besitzen, während Hauptserien nicht existiren. Dagegen hat jedes Element eine sehr stark verbreiterte und umgekehrte Linie im Ultravioletten, die stärkste des ganzen Spectrums.

Wie man sieht, zerfallen die Elemente spectralanalytisch in dieselben Abtheilungen, die auch von den Chemikern gebildet sind. Dabei wird die Zusammenghörigkeit der Abtheilungen *A* und *B* durch das Auftreten von Linienpaaren, die Verwandtschaft der Abtheilungen *C* und *D* durch das Auftreten von Triplets erwiesen. Als durchaus charakteristisch für jedes Element zeigt sich die constante Schwingungsdifferenz der Paare der Triplets, indem sie in jeder Abtheilung der Grössenordnung nach proportional dem Quadrat des Atomgewichtes ist. Wenn man in der oben besprochenen Weise die stärksten Paare der Abtheilung *B* als isolirte Linien auffasst, so kann man noch sagen, dass die beiden Abtheilungen der Metalle *B* und *D*, das gemeinsame Charakteristicum haben, im Ultraviolet isolirte Linien zu besitzen, welche die stärksten des ganzen Spectrums sind.

Es ist eine Streitfrage unter den Chemikern, ob Mg zur Abtheilung *C* oder *D* zu rechnen sei. Nach der Lage der Serien und der Grösse der sie definirenden Constanten gehört Mg spectralanalytisch ganz zweifellos zu den Erdalkalien. Aber es ist von Interesse, zu bemerken, dass es durch die stark verbreiterte umgekehrte Linie 2852 im Ultravioletten, die stärkste Linie des ganzen Spectrums, auch spectralanalytisch Verwandtschaft mit den Metallen zeigt.

Wenn innerhalb jeder Abtheilung die Serien mit wachsendem Atomgewicht nach dem rothen Ende des Spectrums rücken, so zeigt sich doch andererseits, dass, wenn man zu höherem Atomgewicht von Gruppe zu Gruppe geht, die Serien nach

dem Ende der kürzeren Wellen rücken. Da das Ende der Serien durch die erste Constante der Formeln gegeben ist, so genügt es, wenn wir die Grenzwerthe dieser ersten Constante für die erste Nebenserie der vier Abtheilungen anführen. Sie liegt

in A)	zwischen	28586	und	19743
„ B)	„	31591	„	30712
„ C)	„	33796	„	31030
„ D)	„	42945	„	40159

Wenn dieselbe Erscheinung sich auch bei den weiteren Elementen wiederholen sollte — und bei der That findet man sie auch für die Gruppe Al, In, Tl bestätigt — so würde dadurch einem Auffinden von Serien in weiteren Elementen bald eine Grenze gezogen sein, da sie in den Theil des Spectrums fallen würden, der sich bisher noch nicht hat photographiren lassen.

In der Abtheilung A werden sämmtliche bekannte Linien von unseren Serien aufgenommen, bis auf je ein schwaches Paar in Na, Rb, Cs; aber auch diese Paare haben jedesmal die Schwingungsdifferenz der anderen Paare des betreffenden Elementes. In der Abtheilung C der Erdalkalien ist das Verhältniss schon nicht mehr so günstig; immerhin wird aber noch durchschnittlich der grössere Theil der vorhandenen Linien von den Serien aufgenommen, sie bilden zweifellos das Charakteristische des Spectrums. In der Abtheilung D ist dies kaum mehr der Fall, indem bis auf Zn die Serien nicht die Hälfte der beobachteten Linien ausmachen. Am ungünstigsten ist das Verhältniss in der Abtheilung B, wo die Serien vollkommen gegen die übrigen Linien verschwinden, so dass sie nur mit Mühe und an der Hand der früheren Erfahrung herauszufinden sind.

Wir haben schon bei Beginn unserer spectralanalytischen Untersuchungen darauf hingewiesen, dass man im allgemeinen gar nicht erwarten darf, alle Linien eines Spectrums in Serien unterzubringen, da die Spectra mit der Temperatur veränderlich sind, und wir gleichzeitig die Wirkungen verschieden heisser Moleküle beobachten, wenn dieser kurze Ausdruck erlaubt ist. Je veränderlicher das Spectrum eines Elementes

mit der Temperatur ist, ein desto kleinerer Bruchtheil aller wird gesetzmässig gelagert erscheinen.

Es ist selbstverständlich, dass man, um die verschiedenen Elemente unter analogen Umständen zu haben, nicht alle bei derselben Temperatur untersuchen dürfte. Wir wissen freilich gar nichts über die Temperaturen, bei denen sich die Elemente in analogen Verhältnissen befinden, aber so viel ist klar, dass man für Elemente mit hoher Schmelz- oder Siedetemperatur viel höhere Flamenttemperatur anwenden müsste, als für solche mit niedrigem Schmelzpunkte. Wenn wir daher finden, dass die Temperatur unserer Bogenlampe, die zwischen  $3000^{\circ}$  und  $4000^{\circ}$  liegen wird, bei den Alkalien, die ja einen niedrigen Schmelzpunkt besitzen, die Serien sehr vollständig zum Vorschein bringt, dass die Serien somit charakteristisch für diese Temperatur sind, so liegt der Schluss nahe, dass für andere Elemente mit höherem Schmelzpunkt die Serien desto weniger charakteristisch werden müssen, je höher ihr Schmelzpunkt liegt. Es wird natürlich nicht die Temperatur allein bedingend sein, sondern auch das specielle Verhalten des Elementes; je weniger dessen Spectrum mit der Temperatur veränderlich ist, desto mehr kann die Flamenttemperatur von der günstigsten abweichen, wie denn ein Element, dessen Spectrum unveränderlich wäre, bei jeder Temperatur das gleiche Spectrum zeigen würde.

Unter diesem Gesichtspunkte ist es von Interesse, die Schmelzpunkte der Elemente näher anzusehen. In der nachstehenden Liste sind die Elemente nach der Höhe der Schmelztemperatur geordnet, und in der dritten Spalte ist angegeben, wie viel Procent aller Linien durch die Serien dargestellt werden.

	$1600^{\circ}$ ?	0 Proc.
Ba		
Au	$1200^{\circ}$	4 "
Cu	$1050^{\circ}$	6 "
Ag	$960^{\circ}$	26 "
Sr	$700^{\circ}$	20 "
Ca	$700^{\circ}$	34 "
Mg	$600^{\circ}$	64 "
Zn	$410^{\circ}$	80 "
Cd	$320^{\circ}$	50 "
Li	$180^{\circ}$	100 "
Na	$90^{\circ}$	100 "
K	$58^{\circ}$	100 "
Rb	$38^{\circ}$	100 "
Cs	$26^{\circ}$	100 "
Hg	- 40	27 "

Die Tabelle zeigt, dass ein Zusammenhang zwischen dem Auftreten der Serien und der Schmelztemperatur in der vermuteten Richtung vorhanden ist. Für Au und Ba reicht also wahrscheinlich die Temperatur unserer Bogenlampe nicht aus, und wir werden erwarten können, dass bei gesteigerter Temperatur auch bei diesen Elementen die Serien deutlicher auftreten und charakteristisch für die Spectren werden. Da im Spectrum des Inductionsfunken bei Au und Ba auch keine Serien beobachtet sind, so ist vielleicht dessen unbekannte Temperatur schon zu hoch; indessen ist gerade für Au und Ba das Funkenspectrum nur mangelhaft bekannt.

---

#### IV. Ueber die Brechung des Lichtes durch Metallprismen. Von H. A. Lorentz.

Obgleich die theoretischen Gesetze für diese Erscheinung bereits von den Herrn Voigt<sup>1</sup> und Drude<sup>2</sup> in befriedigender Weise entwickelt worden sind, bieten vielleicht die nachstehenden Betrachtungen einiges Interesse, indem sie zeigen, dass die gefundenen Formeln unabhängig sind von speciellen Annahmen über die Natur der Lichtschwingungen und aus einigen einfachen Grundsätzen abgeleitet werden können.

§ 1. Der einfachste Bewegungszustand der in einem Metall — oder in sonst einem isotropen absorbirenden Mittel — bestehen kann, wird realisirt, wenn eine ebene Grenzfläche senkrecht getroffen wird von einem Bündel paralleler Lichtstrahlen. Es entsteht dann ein Schwingungszustand, wobei sich die Abweichung vom Gleichgewichte — welche durch eine gewisse Grösse  $g$  bestimmt werden möge — durch die Formel

$$(1) \quad g = A e^{-px} \cos(kt - qx + s)$$

darstellen lässt. Darin ist  $t$  die Zeit,  $x$  die Entfernung von der Grenzfläche;  $A$ ,  $p$ ,  $k$ ,  $q$  und  $s$  sind Constanten. Wir wollen  $k$ ,  $q$  und  $p$  als positiv voraussetzen; die beiden ersten Grössen sind mit der Schwingungsdauer  $T$  und der Fortpflanzungsgeschwindigkeit  $v$  verbunden durch die Beziehungen

$$k = \frac{2\pi}{T}, \quad q = \frac{k}{v}.$$

Der Werth von  $p$  bestimmt die Absorption.

Einem gegebenen  $k$  entsprechen bei jedem Mittel bestimmte Werthe von  $p$  und  $q$ .

§ 2. In dem betrachteten Falle findet man in allen Punkten einer mit der Grenzfläche parallelen Ebene sowohl gleiche Phase wie gleiche Amplitude. Anders, wenn ein Bündel paralleler Lichtstrahlen schief einfällt. Zwar ist dann eine derartige Ebene noch immer der geometrische Ort der Punkte

1) W. Voigt, Wied. Ann. 24. p. 144. 1885.

2) P. Drude, Wied. Ann. 42. p. 666. 1891.

gleicher Amplitude, aber die Phase ändert sich in derselben von Punkt zu Punkt, was schon daraus erhellte, dass an der Grenzfläche selbst das einfallende Licht, und mithin alle Schwingungen, welche es entstehen lässt, nicht überall dieselbe Phase haben. Diese Bemerkung zeigt die Nothwendigkeit, Bewegungszustände zu untersuchen, welche allgemeiner sind, als der durch (1) dargestellte.

Wir wollen die  $x$ -Axe normal zur Grenzfläche, nach der Seite des Metalles, und die  $y$ -Axe normal zur Einfalls-ebene legen. Offenbar besteht dann in allen Punkten einer Geraden, welche mit  $OY$  parallel läuft, der nämliche Zustand und werden die Differentialgleichungen, welche die Bewegung bestimmen, nur  $t, x$  und  $z$  als unabhängige Variabeln enthalten.

Welche Theorie des Lichtes man auch annehmen wolle, jedenfalls hat man die Abweichung vom Gleichgewichtszustande als eine gerichtete Grösse oder einen Vector aufzufassen. Dieselbe lässt sich in drei den Axen parallele Componenten  $f, g$  und  $h$  zerlegen, und wenn wir nun zunächst Schwingungen senkrecht zur Einfallsebene voraussetzen, müssen sich die Differentialgleichungen auf eine einzige zur Bestimmung von  $g$  reduciren. Diese Gleichung ist linear und homogen; sie muss die Lösung (1) zulassen und außerdem lässt sich ihre Gestalt näher angeben, wenn man annimmt, dass das Metall isotrop ist.

§ 3. Im allgemeinen verlangt die Isotropie Folgendes: Wenn man die zuerst gewählten Coordinatenachsen  $OX, OY, OZ$  durch neue ebenfalls rechtwinklige Axen  $OX', OY', OZ'$  ersetzt, die ursprünglichen Coordinaten mit  $x, y, z$ , die neuen mit  $x', y', z'$  bezeichnet, und die Componenten des obengenannten Vectors nach den alten und den neuen Axen resp. mit  $f, g, h$  und  $f', g', h'$ , so müssen die Gleichungen, welche  $f', g', h'$  als Functionen von  $t, x', y', z'$  bestimmen, dieselbe Gestalt haben wie die, welchen  $f, g, h$  als Functionen von  $t, x, y, z$  genügen. Andererseits muss das eine System von Gleichungen aus dem anderen hervorgehen, wenn man  $f, g, h$  mittelst  $f', g', h'$  ausdrückt und die Differentiationen nach  $t, x, y, z$  auf solche nach  $t, x', y', z'$  zurückführt. Die Differentialgleichungen müssen dennoch so geschrieben werden können, dass sie nach diesen Änderungen noch die ursprüngliche Gestalt zeigen.

Noch einfacher wird dieses, wenn wir uns auf den in § 2 genannten Fall beschränken und die  $y$ -Axe unverändert lassen, während wir  $OX$  und  $OZ$  mit  $OX'$  und  $OZ'$  vertauschen. Die Bedingung besteht dann darin, dass  $g$  bestimmt werden kann durch eine Gleichung, welche sich nicht ändert, wenn man  $x'$  und  $z'$  statt  $x$  und  $z$  als unabhängige Variablen einführt.

§ 4. Es sei  $\vartheta$  der Winkel, über welchen man die Axen  $OX$  und  $OZ$  drehen muss, um sie in die Lagen  $OX'$  und  $OZ'$  zu bringen, wobei wir die Drehungsrichtung so wählen, dass für  $\vartheta = 90^\circ$ ,  $OX'$  mit  $OZ$  zusammenfallen würde. Ist dann  $g$  eine Function von  $x$  und  $z$ , oder  $x'$  und  $z'$ , so ist

$$(2) \quad \frac{\partial g}{\partial x} = \cos \vartheta \frac{\partial g}{\partial x'} - \sin \vartheta \frac{\partial g}{\partial z'}, \quad \frac{\partial g}{\partial z} = \sin \vartheta \frac{\partial g}{\partial x'} + \cos \vartheta \frac{\partial g}{\partial z'}.$$

Man sieht daraus, dass bei Vertauschung der Variablen aus einem Differentialquotient wie

$$\frac{\partial^{a+b+c} g}{\partial t^a \partial x^b \partial z^c}$$

nur Glieder von der Form:

$$\frac{\partial^{a+b'+c'} g}{\partial t^a \partial x^{b'} \partial z^{c'}}$$

entstehen können, wo  $b' + c' = b + c$  ist.

Wir betrachten nun eine bestimmte Gruppe von Gliedern in der Gleichung für  $g$ , und zwar die Glieder mit einem bestimmten  $a$  und mit einem bestimmten Werth von  $b + c = m$ . Diese Gruppe lässt sich zusammenfassen in dem Ausdrucke

$$(3) \quad \frac{\partial^a}{\partial t^a} \left( \alpha_1 \frac{\partial^m g}{\partial x^m} + \alpha_2 \frac{\partial^m g}{\partial x^{m-1} \partial z} + \alpha_3 \frac{\partial^m g}{\partial x^{m-2} \partial z^2} + \dots \right),$$

wo  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots$  constant sind, und die Gleichung wird die oben besprochene Eigenschaft nur dann besitzen, wenn bei Vertauschung der Variablen

$$(4) \quad \alpha_1 \frac{\partial^m g}{\partial x^m} + \alpha_2 \frac{\partial^m g}{\partial x^{m-1} \partial z} + \alpha_3 \frac{\partial^m g}{\partial x^{m-2} \partial z^2} + \dots$$

übereingeht in

$$(5) \quad \alpha_1 \frac{\partial^m g}{\partial x'^m} + \alpha_2 \frac{\partial^m g}{\partial x'^{m-1} \partial z'} + \alpha_3 \frac{\partial^m g}{\partial x'^{m-2} \partial z'^2} + \dots,$$

und wenn Aehnliches gilt von den übrigen mit (3) überein-

stimmenden Gruppen, welche in der Gleichung unterschieden werden können.

§ 5. Zur Vereinfachung der Untersuchung bemerke ich, dass die Formeln (2) den Beziehungen

$$x = x' \cos \vartheta - z' \sin \vartheta, \quad z = x' \sin \vartheta + z' \cos \vartheta$$

sehr ähnlich sind, und dass demgemäß, wenn aus (4) der Ausdruck (5) entstehen soll, aus der Summe

$$\alpha_1 x^m + \alpha_2 x^{m-1} z + \alpha_3 x^{m-2} z^2 + \dots$$

die Summe

$$\alpha_1 x'^m + \alpha_2 x'^{m-1} z' + \alpha_3 x'^{m-2} z'^2 + \dots,$$

hervorgehen muss. Eine Linie mit der Gleichung

$$\alpha_1 x^m + \alpha_2 x^{m-1} z + \alpha_3 x^{m-2} z^2 + \dots = \text{const.}$$

muss also, wenn man sie auf die neuen Axen bezieht, durch eine Gleichung mit den nämlichen Coefficienten dargestellt werden können. Die einzige Linie, bei welcher dieses zutrifft, ist ein Kreis mit dem Mittelpunkte im Coordinatenursprung und die Gleichung stellt nur dann einen solchen Kreis vor, wenn  $m$  eine gerade Zahl, sagen wir  $2r$ , ist, und die Coefficienten derart sind, dass das erste Glied sich auf

$$\alpha(x^2 + z^2)^r$$

reducirt.

Daraus ergibt sich für den Ausdruck (4) die Gestalt

$$\alpha \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)^r g,$$

wo der Index  $r$  die  $r$ -malige Wiederholung der durch  $\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial z^2$  angedeuteten Operation anzeigen.

Das erste Glied der auf 0 reducierten Differentialgleichung wird sich in einige Theile von der Form

$$\alpha \frac{\partial^a}{\partial t^a} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)^r g$$

zerlegen lassen, und für die Gleichung selbst darf man schreiben

$$(6) \quad \Sigma \alpha \frac{\partial^a}{\partial t^a} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)^r g = 0.$$

Es ist hiermit ihre Gestalt soweit bestimmt, als es mittelst der Bedingung der Isotropie möglich und für unsern Zweck erforderlich ist.

Natürlich kann in einigen Gliedern  $a$  oder  $r$  0 sein, wodurch sie in  $\alpha(\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial z^2)^r g$ , oder  $\alpha \partial^a g / \partial t^a$  übergehen.

§ 6. Die Gleichung (6) muss nun erfüllt werden, wenn man für  $g$  den Werth (1) einsetzt. Es wird dann

$$(7) \quad \begin{cases} \frac{\partial^2 g}{\partial x^2} = A e^{-p x} [(p^2 - q^2) \cos(k t - q x + s) \\ - 2 p q \sin(k t - q x + s)] = (p^2 - q^2) g + 2 \frac{p q}{k} \frac{\partial g}{\partial t}, \\ \frac{\partial^2 g}{\partial z^2} = 0, \end{cases}$$

und es wird also die durch

$$(8) \quad \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

angedeutete Operation der Operation

$$(9) \quad (p^2 - q^2) + 2 \frac{p q}{k} \frac{\partial}{\partial t}$$

äquivalent.

Da sich die beiden Glieder in (7) in ein einziges vereinigen lassen, worin  $x$  und  $t$  genau so vorkommen, wie in (1), überzeugt man sich leicht davon, dass auch in der Anwendung auf (7) die Operationen (8) und (9) gleichwerthig sind. Indem wir so fortfahren, schliessen wir, dass die Einsetzung von (1) in (6) zunächst auf die Gleichung

$$(10) \quad \Sigma \alpha \frac{\partial^a}{\partial t^a} [(p^2 - q^2) + 2 \frac{p q}{k} \frac{\partial}{\partial t}]^r g = 0$$

führt. Diese enthält nur Differentialquotienten nach  $t$  mit constanten Coefficienten und, da (1) eine Lösung ist, muss sie auch durch jede Function

$$(11) \quad D \cos(k t + E),$$

in welcher  $D$  und  $E$  unabhängig von  $t$  sind, befriedigt werden.

§ 7. Diese Bemerkungen eröffnen uns den Weg zur Auffindung neuer Bewegungszustände. Wenn es nämlich gelingt, für  $D$  und  $E$  solche Functionen von  $x$  und  $z$  zu setzen, dass die Operationen (8) und (9), beliebig oft auf (11) angewendet, dasselbe ergeben, so wird sich auch, wenn man (11) für  $g$  substituiert, die Differentialgleichung (6) auf (10) zurückführen lassen, und dieser Gleichung wird, wie wir sahen, durch (11) genügt.

Es liegt nun nahe, die Function

$$(12) \quad g = A e^{-p_1 x - p_2 z} \cos(k t - q_1 x - q_2 z + s)$$

zu versuchen, in welcher  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $q_1$  und  $q_2$  constant sind. Die-selbe hat wirklich die verlangte Eigenschaft, sobald

$$(13) \quad \begin{cases} p_1^2 - q_1^2 + p_2^2 - q_2^2 = p^2 - q^2 \\ p_1 q_1 + p_2 q_2 = p q, \end{cases}$$

was sich durch sehr verschiedene Werthe der vier Constanten erreichen lässt. Wenn es sich um Licht von bestimmter Schwingungsdauer handelt, sind  $p$  und  $q$  als gegeben zu betrachten.

§ 8. Bei der durch (12) dargestellten Bewegung fallen die geometrischen Orte der Punkte gleicher Phase und gleicher Amplitude nicht mehr zusammen. Gleiche Amplitude findet man an allen Stellen einer Ebene

$$p_1 x + p_2 z = \text{const.}$$

und gleiche Phasen in den Punkten einer Ebene

$$q_1 x + q_2 z = \text{const.}$$

Unter allen diesen Ebenen wollen wir die, welche durch den Koordinatenanfang gehen und die Gleichungen

$$p_1 x + p_2 z = 0, \quad q_1 x + q_2 z = 0$$

haben,  $W$  und  $W'$  nennen.

Setzt man

$$p_1 = P \cos \beta, \quad p_2 = P \sin \beta, \quad q_1 = Q \cos \beta', \quad q_2 = Q \sin \beta',$$

$$x \cos \beta + z \sin \beta = l, \quad x \cos \beta' + z \sin \beta' = l',$$

so wird

$$g = A e^{-Pl} \cos(k t - Q l' + s)$$

mit den Bedingungen

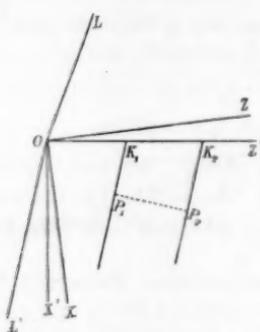
$$P^2 - Q^2 = p^2 - q^2$$

$$P Q = p q \sec(\beta - \beta').$$

Zu bemerken ist noch, dass  $l$  und  $l'$  die Entferungen des Punktes  $(x, z)$  von den Ebenen  $W$  und  $W'$  sind;  $\beta - \beta'$  ist der Winkel zwischen diesen letzteren. Wenn es sich nur darum handelt, einen möglichen Zustand kennen zu lernen, kann man den beiden Ebenen jede beliebige Richtung geben; die letzten Formeln bestimmen dann  $P$  und  $Q$ .

§ 9. Es soll jetzt die Brechung des Lichtes durch ein Prisma betrachtet werden. Wir legen die Axe  $OY$  in die

brechende Kante und die Axe  $OZ$  in die Vorderfläche;  $OX$  habe die in der Figur angedeutete Richtung und  $YOZ'$  sei die Hinterfläche.



Es sei weiter  $LO$  die Richtung des einfallenden Lichtes und es bilde  $OL$  mit der Verlängerung von  $XO$  den Winkel  $\varphi$  (Einfallsinkel), und mit  $OZ$  den Winkel  $90^\circ - \varphi$ . Ist  $v_0$  die Fortpflanzungsge-

schwindigkeit in dem Medium vor dem Prisma, so lässt sich für das einfallende Licht schreiben:

$$g = A_1 \cos \left( k t - k \frac{x \cos \varphi - z \sin \varphi}{v_0} + s_1 \right),$$

woraus sich, indem man  $x = 0$  setzt, für die einfallenden Schwingungen an der Vorderfläche ergibt:

$$g = A_1 \cos \left( k t + k \frac{z \sin \varphi}{v_0} + s_1 \right).$$

In einem bestimmten Punkte jener Fläche werden sich die Schwingungen im Metall von den einfallenden Schwingungen durch die Amplitude und die Phase unterscheiden; da aber die Verhältnisse der ganzen Ebene entlang die nämlichen sind, wird sowohl das Amplitudenverhältniss wie die Phasendifferenz überall die gleiche Grösse haben. Die Schwingungen im Metall, in der unmittelbaren Nähe der Vorderfläche können also dargestellt werden durch die Gleichung

$$(14) \quad g = A_2 \cos \left( k t + \frac{k z \sin \varphi}{v_0} + s_2 \right)$$

Auf die Bestimmung der neuen Constanten  $A_2$  und  $s_2$  können wir hier verzichten; wir müssen das auch thun, wenn wir uns von speciellen Theorien frei halten wollen.

§ 10. Ein Bewegungszustand wie (12) kann sich nun wirklich für  $x = 0$  der Bewegung (14) anschliessen. Dazu ist erforderlich, dass

$$(15) \quad p_2 = 0, \quad q_2 = -\frac{k \sin q}{v_0},$$

und aus (13) erhält man dann

$$(16) \quad p_1^2 - q_1^2 = p^2 - q^2 + \frac{k^2 \sin^2 q}{v_0^2}, \quad p_1 q_1 = p q.$$

Es sind hierdurch  $p_1$  und  $q_1$  eindeutig bestimmt, wenn man sich daran erinnert, dass  $p$  und  $q$  positiv sind (§ 1) und erwägt, dass auch  $p_1$  positiv sein muss, da die Lichtbewegung im Metall abnehmen muss, wenn man sich von der Vorderfläche entfernt.

§ 11. Um das aus dem Prisma tretende Licht zu untersuchen fragen wir zunächst nach der Bewegung, welche die Hinterfläche erreicht. Ich führe die in der Figur angedeuteten neuen Axen  $OX'$  und  $OZ'$  ein und nenne den Prismenwinkel  $ZOZ':\gamma$ . Man hat nun in (12) zu substituiren:

$$x = x' \cos \gamma + z' \sin \gamma, \quad z = -x' \sin \gamma + z' \cos \gamma,$$

und nachher  $x' = 0$  zu setzen. Es wird dann an der Hinterfläche, im Metall:

$$g = A_2 e^{-(p_1 \sin \gamma + p_2 \cos \gamma) z'} \cos \{k t - (q_1 \sin \gamma + q_2 \cos \gamma) z' + s_2\}$$

und in dem daran grenzenden durchsichtigen Medium,

$$(17) \quad g = A_3 e^{-(p_1 \sin \gamma + p_2 \cos \gamma) z'} \cos \{k t - (q_1 \sin \gamma + q_2 \cos \gamma) z' + s_3\},$$

wo  $A_3$  und  $s_3$  wieder neue Constanten sind.

§ 12. Die austretende Bewegung gelange mittelst eines auf unendliche Entfernung eingestellten Fernrohres zur Beobachtung. Was man dann sieht ist die Lichtvertheilung in der Focalebene des Objectives, und diese zu berechnen ist ein Problem der Diffractionstheorie. Dem Huygens'schen Princip gemäss denken wir uns, dass von den verschiedenen Punkten der Hinterfläche  $OZ'$  parallele Lichtstrahlen, etwa in der Richtung von  $OL'$  ausgehen. Ist  $P_1 P_2$  eine Ebene, welche senkrecht zu denselben steht, so setzen sich die Phasendifferenzen, mit welchen diese Strahlen in der Focalebene interferieren, zusammen aus den Differenzen, welche schon zwischen den Punkten  $K_1, K_2$  von  $OZ'$  vorhanden sind und den Differenzen, welche durch die ungleiche Länge von  $K_1 P_1$  und  $K_2 P_2$  herbeigeführt werden. Gelingt es nun, eine solche Richtung für  $OL'$  zu finden, dass die Phasen in  $P_1, P_2$  u. s. w.

gleich werden, so wird das die Richtung sein, welche man der Fernrohraxe geben muss, um gerade im Hauptbrennpunkte des Objectives das Maximum der Intensität zu erhalten, die Richtung also, welche man dem austretenden Lichte zuschreibt.

Bildet *diese* Richtung mit der Normale  $O X'$  einen Winkel  $X' O L = \psi$ , und nimmt man an, dass sich zu beiden Seiten des Prismas der nämliche Stoff befindet<sup>1)</sup>, so ist — in Zeit-einheiten ausgedrückt — die Phasendifferenz, welche von der ungleichen Länge von  $K_1 P_1$  und  $K_2 P_2$  herröhrt,

$$\frac{\sin \psi}{v_0} \cdot K_1 K_2.$$

Andererseits besteht nach der Formel (17) zwischen den Punkten  $K_1$  und  $K_2$  die Phasendifferenz

$$\frac{q_1 \sin \gamma + q_2 \cos \gamma}{k} \cdot K_1 K_2.$$

Beide Ausdrücke geben an, um wieviel der Strahl  $K_2 P_2$  gegen  $K_1 P_1$  verzögert ist und es wird somit die gesuchte Bedingung

$$\sin \psi = -\frac{v_0}{k} (q_1 \sin \gamma + q_2 \cos \gamma),$$

oder, wenn man (15) berücksichtigt,

$$\sin \psi = \sin \varphi \cos \gamma - \frac{v_0 q_1}{k} \sin \gamma.$$

§ 13. Wir betrachten den Prismenwinkel als so klein, dass Grössen von der Ordnung  $\gamma^2$  vernachlässigt werden dürfen. Es wird dann:

$$\sin \psi = \sin \varphi - \frac{v_0 q_1}{k} \gamma, \quad \psi - \varphi = -\frac{v_0 q_1}{k \cos \varphi} \cdot \gamma,$$

und die Ablenkung von der ursprünglichen Richtung, als positiv gerechnet, wenn sie in demselben Sinne stattfindet wie etwa bei einem Glasprisma,

$$(18) \quad \epsilon = \varphi - \psi - \gamma = \gamma \left\{ -1 + \frac{v_0 q_1}{k \cos \varphi} \right\}$$

1) Man überzeugt sich leicht davon, dass bei der Weise, wie die Versuche angestellt werden, die das Doppelprisma tragende Glasplatte, sogar wenn sie keilförmig ist, keinen Einfluss auf die Ablenkung hat.

Berechnet man  $q_1$  aus (16), so wird

$$(19) \quad \left\{ \begin{array}{l} \varepsilon = \gamma \left\{ -1 + \operatorname{tg} \varphi \sqrt{\left[ -\frac{(p^2 - q^2) v_0^2}{2 k^2 \sin^2 \varphi} \right.} \\ \left. - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\left( \frac{(p^2 + q^2)^2 v_0^4}{k^4 \sin^4 \varphi} + 2 \frac{(p^2 - q^2) v_0^2}{k^2 \sin^2 \varphi} + 1 \right)} \right] \right\}, \end{array} \right.$$

wo die Wurzeln mit dem positiven Zeichen zu nehmen sind.  
Setzt man

$$p = \frac{k}{v_0} \sigma \sin \tau, \quad q = \frac{k}{v_0} \sigma \cos \tau,$$

so sind  $\sigma$  und  $\tau$  die beiden von Eisenlohr eingeführten Constanten. Damit wird

$$(20) \quad \left\{ \begin{array}{l} \varepsilon = \gamma \left\{ -1 + \operatorname{tg} \varphi \sqrt{\left[ \frac{\sigma^2 \cos 2 \tau}{2 \sin^2 \varphi} \right.} \\ \left. - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\left( \frac{\sigma^4}{\sin^4 \varphi} - 2 \frac{\sigma^2 \cos 2 \tau}{\sin^2 \varphi} + 1 \right)} \right] \right\}. \end{array} \right.$$

§ 14. Man kann auch die Grössen einführen, welche in der Theorie des Hrn. Drude vorkommen. Entsprechend der Bedeutung des Verhältnisses  $k/q$  (§ 1) kann man

$$n = v_0 : \frac{k}{q}$$

den Brechungsexponenten des Metalles nennen. Ferner ist bei der Bewegung (1) unter der Wellenlänge zu verstehen die Grösse  $2\pi/q$ ; die Amplitude ändert sich also, wenn man in der Fortpflanzungsrichtung um die Wellenlänge forschreitet, im Verhältniss:

$$1 : e^{-2\pi \frac{p}{q}}.$$

Der hier auftretende Bruch ist, was Drude den Absorptionsindex nennt; stellt man denselben durch  $x$  vor, so wird die Formel für die Ablenkung:

$$(21) \quad \left\{ \begin{array}{l} \varepsilon = \gamma \left\{ -1 + \operatorname{tg} \varphi \sqrt{\left[ -\frac{(x^2 - 1) n^2}{2 \sin^2 \varphi} \right.} \\ \left. - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\left( \frac{(x^2 + 1)^2 n^4}{\sin^4 \varphi} + 2 \frac{(x^2 - 1) n^2}{\sin^2 \varphi} + 1 \right)} \right] \right\}. \end{array} \right.$$

Für die Metalle, bei welchen  $(x^2 + 1)n^2$  gross gegen die Einheit ist, lässt sich dieses Resultat noch sehr vereinfachen. Für die letzte Wurzelgrösse ist es dann erlaubt, zu setzen

$$\sqrt{\left\{ \left( \frac{(x^2 + 1) n^2}{\sin^2 \varphi} + 1 \right)^2 - \frac{4 n^2}{\sin^2 \varphi} \right\}} = \frac{(x^2 + 1) n^2}{\sin^2 \varphi} + 1 - \frac{2 n^2}{(x^2 + 1) n^2 + \sin^2 \varphi}.$$

Lässt man hier im letzten Nenner das Glied  $\sin^2 \varphi$  fort, so wird die noch übriggebliebene Wurzelgrösse in (21)

$$\sqrt{\left( \frac{n^2}{\sin^2 \varphi} - \frac{1}{x^2 + 1} \right)} = \frac{n}{\sin \varphi} \left( 1 - \frac{\sin^2 \varphi}{2 n^2 (x^2 + 1)} \right)$$

und demzufolge:

$$\varepsilon = \gamma \left\{ -1 + \frac{n}{\cos \varphi} \left( 1 - \frac{\sin^2 \varphi}{2 n^2 (x^2 + 1)} \right) \right\},$$

was mit der Formel (12) des Hrn. Drude übereinstimmt und wofür man, wie er bemerkt, oft schreiben darf:

$$\varepsilon = \gamma \left( -1 + \frac{n}{\cos \varphi} \right).$$

§ 15. Bis jetzt hielten wir uns an die in § 2 gewählte Schwingungsrichtung. Es lässt sich aber zeigen, dass die abgeleiteten Formeln auch gültig bleiben, wenn die Schwingungen parallel der Einfallsebene geschehen. Von den drei Componenten  $f, g, h$  (§ 2) verschwindet dann die zweite, während die erste und dritte durch zwei Differentialgleichungen als Functionen von  $t, x$  und  $z$  bestimmt werden.

Nach jeder Lichttheorie ist für Transversalschwingungen

$$\frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial g}{\partial y} + \frac{\partial h}{\partial z} = 0,$$

also im vorliegenden Fall

$$(22) \quad \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial h}{\partial z} = 0,$$

und diese Beziehung ermöglicht es, aus den soeben erwähnten Gleichungen eine andere, mit einer einzigen abhängigen Variablen abzuleiten, für welche letztere man nach Belieben  $f$ , oder  $h$ , oder irgend eine Combination der Differentialquotienten von  $f$  und  $h$  wählen kann. Wir wollen eine Grösse  $\mu$  wählen, welche wir definiren durch die Gleichung

$$\frac{\partial h}{\partial x} - \frac{\partial f}{\partial z} = \mu;$$

aus dieser ergibt sich, unter Hinzuziehung von (22),

$$(23) \quad \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) f = - \frac{\partial \mu}{\partial x}, \quad \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) h = \frac{\partial \mu}{\partial z}.$$

Wendet man nun auf eine der für  $f$  und  $h$  bestehenden Gleichungen die Operation  $(\partial^2 / \partial x^2) + (\partial^2 / \partial z^2)$  an, so tritt in jedem Gliede eine der Größen auf, welche in den Formeln (23) linkerhand stehen; werden diese dann durch  $-\partial \mu / \partial z$  und  $\partial \mu / \partial x$  ersetzt, so entsteht eine Differentialgleichung, welche nur noch  $\mu$  als abhängige Variabale enthält.

Diese Grösse bietet nun den Vortheil, dass sie, wenn man neue Axen  $OX'$  und  $OZ'$  und die darauf bezüglichen Componenten  $f'$  und  $h'$  einführt, ebenso gut wie durch  $(\partial h / \partial x) - (\partial f / \partial z)$  auch durch  $(\partial h' / \partial x') - (\partial f' / \partial z')$  vorgestellt werden kann, wie sich mittelst der Formeln (2) und

$$f = f' \cos \vartheta - h' \sin \vartheta, \quad h = f' \sin \vartheta + h' \cos \vartheta$$

nachweisen lässt. Die Grösse  $\mu$  ist also durch den Bewegungszustand bestimmt, unabhängig von der Wahl der Axen  $OX$  und  $OZ$  und sie muss deshalb ebenso gut wie früher  $g$  einer Gleichung genügen, welche die Gestalt nicht ändert, wenn man von  $x$  und  $z$  zu  $x'$  und  $z'$  übergeht. Die mitgetheilten Betrachtungen gelten also auch, wenn man überall  $g$  durch  $\mu$  ersetzt, und die Ablenkung muss unabhängig sein von dem Polarisationszustande des einfallenden Lichtes. Sie wird also auch für natürliches Licht den gefundenen Werth haben.<sup>1)</sup>

§ 16. Die Hrn. du Bois und Rubens, deren Messungen<sup>2)</sup> über die Ablenkung durch Metallprismen mit der Drude'schen Theorie sehr gut übereinstimmen, haben sich bemüht, aus

1) Bei einer beliebigen Lichtbewegung, bei welcher man mit den drei Componenten  $f$ ,  $g$  und  $h$  zu rechnen hat, lassen sich der Grösse  $\mu$  zwei andere  $\lambda = (\partial g / \partial z) - (\partial h / \partial y)$  und  $\nu = (\partial f / \partial y) - (\partial g / \partial x)$  an die Seite stellen. Die drei Größen  $\lambda$ ,  $\mu$ ,  $\nu$  lassen sich als die Componenten eines Vectors auffassen, dem in jeder Lichttheorie eine physikalische Bedeutung zukommt, und zwar ist jener Vector in der elastischen Lichttheorie die doppelte Rotation der Volumelemente, und hängt er in der electromagnetischen Lichttheorie mit der magnetischen Kraft zusammen, wenn  $(f, g, h)$  die electriche Verschiebung ist. Bei einem Bündel linear polarisierten Lichtes steht nun dieser neue Vector senkrecht zu der Ebene, welche die Fortpflanzungsrichtung und den Vector  $(f, g, h)$  enthält, und die im Texte gegebene Beweisführung läuft darauf hinaus, dass man die Lichtbewegung auch mittelst des Vectors  $(\lambda, \mu, \nu)$  beschreiben kann, welcher senkrecht zur EinfallsEbene steht, wenn die Verschiebung  $(f, g, h)$  darin liegt.

2) Du Bois und Rubens, Wied. Ann. 41. p. 507. 1890.

ihren Versuchen ein empirisches Brechungsgesetz abzuleiten. Sie setzen dabei voraus, dass zwischen den Winkeln  $i$  und  $i_m$ , welche die Wellenfronten in der Luft und im Metall mit der Grenzfläche bilden, eine bestimmte Beziehung bestehen müsse, sodass  $i_m = f(i)$  gesetzt werden kann, wo  $f(i)$  eine einwertige Function ist. Die gemessenen Winkel  $\alpha$  und  $\beta$ , welche sie „Ablenkung“ und „Prismenwinkel“ nennen, würden nun mit  $i$  und  $i_m$  so zusammenhängen, dass

$$\frac{\beta}{\alpha + \beta} = \frac{d i_m}{d i}$$

ist; ist also  $\alpha$  bei verschiedenen Einfallswinkeln bestimmt, so wäre

$$(24) \quad f(i) = \int_0^i \frac{\beta d i}{\alpha + \beta}$$

Es scheint mir indess, dass diese Gleichung nicht angenommen werden darf.

§ 17. Um das zu zeigen, will ich zunächst die oben mitgetheilte Berechnung der Ablenkung etwas anders einkleiden. Aus dem in § 12 Gesagten folgt, dass die Richtung, welche man dem austretenden Lichte zuschreibt, lediglich bedingt wird durch die Weise, wie sich, der Hinterfläche entlang, die *Phase* der ankommenden Schwingungen von Punkt zu Punkt ändert, also durch die Richtung, welche im Metall selbst den Ebenen gleicher Phase zukommt und durch die Entfernung  $2\pi/Q$  (§ 8) zweier solcher Ebenen, in welchen dieselbe Phase gefunden wird. Stellt man sich weiter in dieser Entfernung von einander eine Schaar von Ebenen gleicher Phase im Innern des Prismas vor, so müssen die Schnittlinien derselben mit der Vorderfläche zusammenfallen mit den Geraden, in welchen Wellenfronten des einfallenden Lichtes, welche um die Wellenlänge von einander abstehen, die Vorderfläche durchschneiden. Kurz, die Ablenkung muss ebenso gross sein wie bei einem durchsichtigen Prisma mit gleichem Winkel, dessen Brechungsindex

$$n' = \frac{2\pi}{k} v_0 : \frac{2\pi}{Q} = \frac{Q v_0}{k}$$

wäre. In der That findet man leicht für die durch ein derartiges Prisma hervorgebrachte Ablenkung

$$\varepsilon = \gamma \left\{ -1 + \frac{\sqrt{n'^2 - \sin^2 \varphi}}{\cos \varphi} \right\},$$

was mit (18) übereinstimmt. Es ist nämlich (§ 8):

$$Q^2 = q_1^2 + q_2^2,$$

also, wenn man (15) berücksichtigt,

$$Q^2 = q_1^2 + \frac{k^2 \sin^2 \varphi}{r_0^2}.$$

und

$$n'^2 = \frac{Q^2 r_0^2}{k^2} = \frac{q_1^2 r_0^2}{k^2} + \sin^2 \varphi.$$

§ 18. Nennen wir jetzt, um uns den Bezeichnungen von du Bois und Rubens anzuschliessen,  $i$  den Einfallsinkel,  $i'$  den Winkel zwischen der Normale an der Hinterfläche und der Richtung, welche man dem austretenden Lichte zuschreibt,  $i_m$  und  $i'_{m'}$  die Winkel, welche die Ebenen gleicher Phase im Metall mit der ersten und zweiten Prismenfläche bilden, so ist nach Obigem

$$(25) \quad \sin i_m = \frac{\sin i}{n'}, \quad \sin i'_{m'} = \frac{\sin i'}{n'}$$

In diesen Formeln ist nun  $n'$  eine Function des Einfallswinkels  $i$  und stellt man diese durch  $\chi(i)$  vor, so lässt sich für die erste Gleichung schreiben

$$i_m = \arcsin \left\{ \frac{\sin i}{\chi(i)} \right\}.$$

Es besteht also wirklich eine bestimmte Beziehung

$$i_m = f(i);$$

nur darf man nicht, wie das in der genannten Abhandlung geschieht, und wie auch auf den ersten Blick gerechtfertigt erscheint, annehmen, dass  $i'$  und  $i_m$  in derselben Weise von einander abhängen, d. h. dass  $i'_{m'} = f(i')$ . Es müsste dazu

$$\sin i'_{m'} = \frac{\sin i'}{\chi(i')}$$

sein, während nach der zweiten der Formeln (25)

$$\sin i'_{m'} = \frac{\sin i'}{\chi(i)}$$

ist. Die beiden Nenner  $\chi(i)$  und  $\chi(i')$  sind aber von einander verschieden, eben weil  $i$  und  $i'$  das sind.

Zwar ist bei unendlich kleinem Prismenwinkel auch die Differenz zwischen  $\chi(i)$  und  $\chi(i')$  unendlich klein, aber das genügt schon, um die Formel (24) unrichtig zu machen. Um das einzusehen, wollen wir die beiden Strahlen betrachten, welche die Hrn. du Bois und Rubens in ihrer ersten Figur gezeichnet haben; Grössen, welche sich auf dieselben beziehen, unterscheiden wir durch die Indices 1 und 2. Offenbar haben  $i$  und  $i_m$  für die beiden Strahlen gleiche Werthe, und ist

$$i'_{m(2)} - i'_{m(1)} = \beta, \quad i'_2 - i'_1 = \alpha + \beta.$$

Es ist weiter:

$$i'_{m(1)} = \arcsin \left\{ \frac{\sin i'_1}{\chi(i)} \right\}, \quad i'_{m(2)} = \arcsin \left\{ \frac{\sin i'_2}{\chi(i)} \right\}.$$

d. h. es ändert sich, wenn man von dem einen Strahl auf den andern übergeht, im zweiten Gliede der Gleichung nur der Zähler um eine unendlich kleine Grösse. Um zu der Formel (24) zu gelangen, müsste man  $\chi(i)$  in der ersten Formel ersetzen durch  $\chi(i'_1)$  und in der zweiten durch  $\chi(i'_2)$ ; man müsste also auch die Nenner verschieden machen. Natürlich hat das einen Einfluss, der nicht vernachlässigt werden darf.

Dass zwischen  $i'$  und  $i'_m$  an der Hinterfläche nicht dieselbe Beziehung besteht, wie zwischen  $i$  und  $i_m$  an der Vorderfläche, hat übrigens seinen Grund darin, dass die Lichtbewegung in der Luft zu beiden Seiten des Prisma von sehr verschiedener Art ist. In dem einfallenden Lichte ist die Amplitude constant, während sie sich in der austretenden Bewegung von Punkt zu Punkt ändert.

§ 19. Ich erlaube mir, noch eine Bemerkung hinzuzufügen. Ist  $L_1$  die Richtung der einfallenden Lichtstrahlen, und  $L_2$  die Richtung, welche unsere Formeln für das austretende Licht ergeben, so wird, wenn umgekehrt Strahlen, welche der Linie  $L_2$  parallel sind, auf die zweite Fläche fallen, für das austretende Licht nicht die Richtung  $L_1$ , sondern eine davon abweichende gefunden, da ja in diesem Falle ein anderes  $n'$  (§ 17) zur Geltung kommt. Wir können diese Verhältnisse etwas anders ausdrücken, wenn wir uns vor und hinter das Prisma je eine convexe Linse gestellt denken, deren Focalebenen  $F_1$  und  $F_2$  sind. Befindet sich in der ersten Ebene

ein Lichtpunkt  $P_1$ , so wird in einem gewissen Punkt  $P_2$  von  $V_2$  die Intensität den grössten Werth haben. Stellt man dann aber in  $P_2$  einen leuchtenden Punkt, so wird man in der Ebene  $V_1$  das Maximum der Intensität nicht in  $P_1$ , sondern an einer andern Stelle  $P'_1$  finden. Auf den ersten Blick könnte man hierin einen Widerspruch finden mit einem bekannten allgemeinen Satze, nach welchem das Licht von  $P_2$  nach  $P_1$  gehen kann, sobald der Uebergang von  $P_1$  nach  $P_2$  möglich ist. In Wirklichkeit bleibt aber der Satz gültig und es ist das eine Folge der Diffraction, welche bei Metallprismen nicht zu beseitigen ist, da hier die Breite des austretenden Bündels durch die Absorption beschränkt wird. Die von  $P_2$  ausgegangene Lichtbewegung wird in der Ebene  $V_1$  nicht in einem einzigen Punkt concentrirt, sondern über einen gewissen Flächenraum vertheilt, und es kann  $P_1$  sehr gut erleuchtet werden, wenngleich die grösste Intensität an einer anderen Stelle  $P'_1$  gefunden wird.

Leiden, Februar 1892.

V. Ueber den Einfluss der Temperatur auf  
die Brechung des Lichtes in festen Substanzen;  
von G. Müller.

---

Im vierten Hefte des vorliegenden Jahrganges der Annalen der Physik und Chemie hat Hr. Pulfrich einen Aufsatz über den Einfluss der Temperatur auf die Lichtbrechung des Glases veröffentlicht und bei dieser Gelegenheit auch meine vor einer Reihe von Jahren ausgeführten Untersuchungen an einer Anzahl von Glassorten, sowie am Kalkspath und Quarz erwähnt. Er macht dabei darauf aufmerksam, dass die von mir mitgetheilten Resultate nicht unmittelbar mit denen anderer Beobachter vergleichbar sind, sondern vorher noch gewisser Correctionen bedürfen, weil die angegebenen Brechungsindices und Temperaturcoeffizienten sich nicht auf den Uebergang des Lichtes aus dem leeren Raum in die betreffende Substanz beziehen, sondern für die jedesmalige Lufttemperatur gültig sind. Dieser durchaus berechtigte Einwurf gibt mir Veranlassung, an dieser Stelle hervorzuheben, dass meine damaligen Untersuchungen weniger den Zweck verfolgten, das absolute Verhalten der einzelnen Substanzen gegenüber der Einwirkung der Temperatur kennen zu lernen, als vielmehr in erster Linie darauf hinzielten, Beiträge für einige rein praktische Fragen der Astronomie und Astrophysik zu liefern. Vornehmlich waren es zwei Punkte, welche ich dabei im Auge hatte, erstens die Veränderungen der Brennweite eines Objectivs unter dem Einflusse der Temperatur auf die Glaslinsen und zweitens die Aenderung, welche die Dispersion eines Spectralapparates durch die Temperatur erleidet. In beiden Fällen ist die Temperatur der umgebenden Luft mit zu berücksichtigen, und es wird daher nur die Kenntniss der *relativen* Brechungsindices und Temperaturcoeffizienten, nicht die der *absoluten* erforderlich sein. Im Hinblick auf diese Gesichtspunkte habe ich meine Messungen damals nicht, nach dem Vorgange anderer Beobachter, auf den leeren Raum reducirt,

sondern habe mich darauf beschränkt, nur die viel unwesentlicheren Correctionen wegen Aenderung des Barometerstandes in Rechnung zu bringen. Da in meiner Abhandlung dieser Umstand nicht ausdrücklich betont worden ist, und da bei der Vergleichung meiner Resultate mit denen anderer Beobachter aus Versehen die relativen Temperaturcoefficienten den absoluten gegenübergestellt sind, so könnte leicht ein Missverständniss über die Bedeutung der von mir abgeleiteten Werthe entstehen, und ich bin daher Hrn. Pulfrich sehr dankbar, dass er auf diesen Punkt aufmerksam gemacht hat.

Bei dem Interesse, welches die Frage nach dem Einfluss der Temperatur auf die Lichtbrechung in festen Körpern hat, und bei dem verhältnissmässig nicht allzu reichen Material, welches zur Zeit vorliegt, schien es mir nicht ungerechtfertigt, nachträglich noch an meine Messungen die Correctionen auf den leeren Raum anzubringen und die Resultate an dieser Stelle in Kürze zu veröffentlichen. Die erforderlichen Correctionen sind mit den Argumenten „Brechungsindex und Temperatur“ aus einer Tafel entnommen, welche nach den bekannten Formeln berechnet worden ist. In den folgenden Tabellen sind für die beiden von mir untersuchten Crownglasprismen, ferner für drei Flintglasprismen, für den ordentlichen Strahl beim Kalkspath, endlich für den ordentlichen und ausserordentlichen Strahl beim Quarz die auf den leeren Raum reducierten Brechungsindices  $\mathfrak{R}$  angegeben, daneben zur Vergleichung die relativen Indices  $N$ , außerdem sind unter  $\Delta \mathfrak{R}$  und  $\Delta N$  die absoluten und relativen Aenderungen der Brechungsindices für eine Temperaturerhöhung von  $1^{\circ} \text{C}$ . angeführt und zwar in Einheiten der fünften Decimale. Alle Werthe gelten für die Temperatur  $+10^{\circ} \text{C}$ ., welche ungefähr der Mitteltemperatur bei allen meinen Messungen entspricht. Da das von mir benutzte Temperaturintervall durchschnittlich nur 25 bis 30 Grad umfasst, so wird die Genauigkeit der abgeleiteten Temperaturcoefficienten, trotz der grossen Sicherheit der Messungen, ohne Zweifel hinter der von Hrn. Pulfrich erreichten zurückstehen, welcher über ein drei- bis viermal so grosses Temperaturintervall verfügen konnte.

Spectrallinie	$\Re$	$N$	$\Delta \Re$	$\Delta N$
Crownglas 1. Spec. Gew. 2,519.				
$B$	1,514568	1,514138	- 0,173	- 0,022
$C$	1,515530	1,515099	- 0,192	- 0,040
$D$	1,518107	1,517676	- 0,173	- 0,021
$b_1$	1,521936	1,521505	- 0,146	+ 0,006
$F$	1,524258	1,523825	- 0,081	+ 0,071
$H_{\gamma}$	1,529221	1,528787	- 0,047	+ 0,107
$h$	1,532205	1,531769	- 0,031	+ 0,123
$H_i$	1,534134	1,533699	+ 0,023	+ 0,177
Crownglas 2. Spec. Gew. 2,522.				
$B$	1,513013	1,512584	- 0,195	- 0,043
$C$	1,513984	1,513555	- 0,185	- 0,033
$D$	1,516581	1,516151	- 0,186	+ 0,017
$b_1$	1,520441	1,520009	- 0,099	+ 0,054
$F$	1,522786	1,522354	- 0,105	+ 0,048
$H_{\gamma}$	1,527802	1,527368	- 0,072	+ 0,082
$h$	1,530825	1,530390	- 0,011	+ 0,143
$H_i$	1,532790	1,532354	+ 0,017	+ 0,171
Flintglas 1. Spec. Gew. 3,855.				
$B$	1,644290	1,643823	+ 0,311	+ 0,474
$C$	1,646261	1,645794	+ 0,322	+ 0,486
$D$	1,651711	1,651243	+ 0,331	+ 0,495
$b_1$	1,660165	1,659693	+ 0,445	+ 0,610
$F$	1,665474	1,665001	+ 0,488	+ 0,653
$H_{\gamma}$	1,677275	1,676798	+ 0,616	+ 0,783
$h$	1,684708	1,684230	+ 0,694	+ 0,861
Flintglas 2. Spec. Gew. 3,642.				
$B$	1,618358	1,617900	+ 0,394	+ 0,557
$C$	1,620128	1,619669	+ 0,434	+ 0,597
$D$	1,625010	1,624549	+ 0,487	+ 0,600
$b_1$	1,632528	1,632065	+ 0,521	+ 0,685
$F$	1,637229	1,636765	+ 0,574	+ 0,739
$H_{\gamma}$	1,647626	1,647159	+ 0,743	+ 0,909
$h$	1,654130	1,653661	+ 0,759	+ 0,925
$H_i$	1,658433	1,657962	+ 0,906	+ 1,073
Flintglas 3. Spec. Gew. 3,218.				
$B$	1,574839	1,574391	+ 0,166	+ 0,324
$C$	1,576309	1,575861	+ 0,174	+ 0,333
$D$	1,580837	1,579888	+ 0,164	+ 0,323
$b_1$	1,586495	1,586044	+ 0,283	+ 0,443
$F$	1,590324	1,589872	+ 0,279	+ 0,439
$H_{\gamma}$	1,598715	1,598261	+ 0,399	+ 0,560
$h$	1,603917	1,603462	+ 0,475	+ 0,636
$H_i$	1,607851	1,606895	+ 0,418	+ 0,580

Spectrallinie	$\Re$	$N$	$\Delta\Re$	$\Delta N$
Kalkspath. Ordentlicher Strahl.				
$B$	1,653337	1,652868	+ 0,089	+ 0,259
$C$	1,654815	1,654346	+ 0,073	+ 0,243
$D$	1,658777	1,658307	+ 0,072	+ 0,243
$b_1$	1,664677	1,664205	+ 0,103	+ 0,274
$F$	1,668264	1,667792	+ 0,144	+ 0,316
$H_\gamma$	1,675950	1,675474	+ 0,185	+ 0,358
$h$	1,680601	1,680125	+ 0,194	+ 0,367
$H_i$	1,683641	1,683163	+ 0,195	+ 0,368
Quarz. Ordentlicher Strahl.				
$B$	1,541477	1,541039	- 0,583	- 0,432
$C$	1,542366	1,541927	- 0,553	- 0,402
$D$	1,544712	1,544273	- 0,583	- 0,432
$b_1$	1,548119	1,547679	- 0,589	- 0,437
$F$	1,550155	1,549714	- 0,578	- 0,426
$H_\gamma$	1,554440	1,553997	- 0,601	- 0,459
$h$	1,556987	1,556554	- 0,608	- 0,455
$H_i$	1,558638	1,558195	- 0,684	- 0,581
Quarz. Ausserordentlicher Strahl.				
$B$	1,550481	1,550040	- 0,607	- 0,457
$C$	1,551405	1,550964	- 0,604	- 0,454
$D$	1,553832	1,553390	- 0,635	- 0,485
$b_1$	1,557350	1,556907	- 0,611	- 0,460
$F$	1,559457	1,559013	- 0,613	- 0,462
$H_\gamma$	1,563899	1,563454	- 0,618	- 0,467
$h$	1,566539	1,566094	- 0,645	- 0,498
$H_i$	1,568224	1,567778	- 0,640	- 0,488

Aus dieser Zusammenstellung geht unmittelbar hervor, wie beträchtlich der Unterschied zwischen den absoluten und relativen Temperaturcoefficienten ist. Es kann daher, wie beim Crownglas, der Fall vorkommen, dass die relativen Brechungsindices mit der Temperatur wachsen, während die absoluten abnehmen. Ferner zeigt eine Vergleichung meiner Resultate mit den von Hrn. Pulfrich veröffentlichten Werthen, dass für Glassorten, welche ungefähr die gleichen Brechungsverhältnisse besitzen, auch die Temperaturcoefficienten nicht wesentlich von einander verschieden sind. Auf die ausreichende Uebereinstimmung der von mir für den Kalkspath und Quarz ermittelten Temperaturcoefficienten mit den von anderen Beobachtern gefundenen Werthen hat bereits Hr. Pulfrich hingewiesen, nachdem er meine früher mitgetheilten relativen Coefficienten in die absoluten umgerechnet hatte.

Was noch die Bestimmung des Temperatureinflusses auf die *Dispersion* der untersuchten Substanzen betrifft, so ergiebt sich kein wesentlicher Unterschied, ob man die relativen oder absoluten Werthe zu Grunde legt, und es gilt daher in dieser Beziehung Alles, was ich in meiner früheren Abhandlung über diesen Punkt gesagt habe. Die direct aus den Beobachtungen abgeleiteten Werthe von  $\Delta R$  oder  $\Delta N$  lassen sich befriedigend durch einen Ausdruck von der Form  $a + b/\lambda^2$  darstellen, worin  $\lambda$  die Wellenlänge der einzelnen in Betracht gezogenen Strahlengattungen bezeichnet, und es folgt aus meinen Messungen, dass ohne Ausnahme bei allen Glassorten und ebenso beim Kalkspath eine Vergrösserung der Dispersion mit zunehmender Temperatur stattfindet, die im allgemeinen um so beträchtlicher wird, je stärker brechend die betreffende Substanz ist. Diese Resultate sind in befriedigender Uebereinstimmung mit den von Hrn. Pulfrich abgeleiteten Schlussfolgerungen, dagegen bleibt in Bezug auf den Quarz zwischen unseren Resultaten eine Differenz bestehen. Denn während aus meinen Messungen so gut wie gar keine Aenderung der Dispersion, höchstens eine geringe Abnahme derselben mit steigender Temperatur hervorgeht, ergibt sich aus den Pulfrich'schen Zahlen für den Quarz, ebenso wie für das Glas und den Kalkspath, eine Vergrösserung der Dispersion.

Potsdam, Astrophysikalisches Observatorium, Mai 1892.

## VI. Ueber das Verhalten allotropen Silbers gegen den electrischen Strom; von A. Oberbeck.

(Erste Mittheilung, nach einem Vortrag, gehalten in der physikalischen und chemischen Section der Naturforscher-Versammlung zu Halle a. S., den 21. September 1891.

### 1.

Vor nahezu zwei Jahren wurde ich durch andere Untersuchungen veranlasst, mir die Frage vorzulegen, wie sich dünne Silberspiegel, welche nach einer der gebräuchlichen Methoden als Niederschläge aus wässrigen Lösungen hergestellt worden sind, als Leiter des electrischen Stromes verhalten. Zur Probe wurden nach der Böttger'schen Vorschrift<sup>1)</sup> einige rechteckige Glasplatten von 12 cm Länge und 2,8 cm Breite auf der einen Seite versilbert. Da ich nebenbei den Zweck verfolgte, Leiter zu erhalten, welche bei geringer linearer Ausdehnung einen möglichst grossen Widerstand besitzen, so wurde außer der vorgeschriebenen Lösung auch eine solche von geringerer Concentration angewandt. Ferner liess ich zum Theil diese Lösungen nur kürzere Zeit auf die Glasplatten wirken, als zur Herstellung eines dickeren Spiegels nöthig ist.

Die drei ersten Spiegel — sie mögen mit *a*, *b* und *c* bezeichnet werden — wurden aus der concentrirteren Lösung erzeugt. Die Wirkungszeiten waren bei *a*: 32 Minuten, bei *b*: 20 Minuten, bei *c*: 8 Minuten. Bei den Spiegeln *d* und *e* wurde die verdünntere Lösung angewandt und zwar bei *d* eine kürzere, bei *e* eine längere Zeit.

Die Spiegel *a* und *b* waren undurchsichtig und spiegelten gut. Die drei übrigen zeigten im durchfallenden Licht eine graugrüne Farbe. Bei dem Spiegel *d* konnte man dabei erkennen, dass das Silber sich nicht überall gleichmässig dicht abgelagert hatte.

Nach der Herstellung wurden die Spiegel mit destillirtem Wasser abgespült und an der Luft getrocknet. Hierauf wurden

1) F. Kohlrausch, Leitfaden der practischen Physik. p. 162. 1887.

die beiden Enden mit dünnem Stanniol fest bewickelt. Zum Schutz gegen äussere Einflüsse wurde die freigebliebene Silberschicht mit Schellacklösung überzogen.

Als am nächsten Tage Kupferstreifen, welche an schweren Bleiklötzen befestigt waren, auf die Stanniolblätter als Elektroden gelegt worden waren, konnte der Widerstand in einer Wheatstone'schen Brücke bestimmt werden, wobei die Contacte sich als vollständig genügend erwiesen. Die erste Bestimmung (vgl. die folgende Tabelle 1) lieferte dabei Widerstände, welche nach Schätzung der Dicken überraschend gross waren.<sup>1)</sup> Die relativen Werthe der einzelnen Widerstände waren ungefähr so ausgefallen, wie man sie nach der zuvor beschriebenen Herstellung der Spiegel erwarten konnte.

Als die Widerstände nach drei Tagen von neuem beobachtet wurden, zeigte sich, dass dieselben bei allen Spiegeln erheblich abgenommen hatten. Die Silberschichten wurden nun in gewissen Zeiträumen immer wieder untersucht, während sie in der Zwischenzeit in einem verschlossenen Kasten aufbewahrt wurden. Sie zeigten dabei eine fortdauernde Abnahme. Die folgende Tabelle gibt die hierbei erhaltenen Resultate. Unter  $t$  ist die seit der Herstellung verflossene Anzahl von Tagen zu verstehen. In den Columnen  $a$  bis  $e$  sind die entsprechenden Widerstände der einzelnen Spiegel in Ohm angegeben.

Tabelle 1.

$t$	$a$	$b$	$c$	$d$	$e$
1	19,7	30,7	101,0	633,7	68,0
4	14,2	23,2	71,7	395,5	51,2
40	11,2	18,9	54,2	281,9	40,8
70	8,65	14,8	39,8	190,7	30,7
98	6,76	11,0	28,4	120,3	18,8
203	3,15	5,27	20,6	60,6	9,4
437	2,96	4,86	20,5	61,0	9,29
641	2,84	4,66	19,9	58,5	9,08

Das Verhalten aller Silberschichten ist ein gleichmässiges. Die Abnahme des Widerstandes erfolgt anfänglich schnell,

1) Nimmt man eine Dicke der Silberschicht von ein Zehntausendstel Millimeter an und setzt die Leitungsfähigkeit des Silbers gleich 60 (für Quecksilber = 1), so hätte der Widerstand 0,7 Ohm betragen müssen.

später immer langsamer. Doch sind die Endwerthe nach beinahe zwei Jahren noch nicht erreicht.

Obgleich kaum anzunehmen ist, dass der Schellacküberzug einen wesentlichen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit, besonders auch auf die Verbesserung derselben im Laufe der Zeit, ausgeübt hat, so wurde etwas später noch ein weiterer Spiegel hergestellt, welcher durch eine darüber gelegte und an den Rändern festgekittete Glasplatte geschützt wurde. Dieser Spiegel hatte eine quadratische Form. Von der Silberschicht waren, von zwei gegenüberliegenden Rändern aus, geradlinige Streifen bis nahe zu der anderen Seite herausgenommen worden, so dass der electrische Strom einen zickzackförmigen Weg durchlaufen musste. Das zeitliche Verhalten dieses Spiegels war ganz ebenso, wie bei den anderen. Der Widerstand betrug anfänglich 144,5 Ohm, nach 140 Tagen 12,7, nach 508 Tagen 10,9. Das niedergeschlagene Silber wird man als nahezu chemisch rein ansehen können. Da nun Spiegel, von sehr verschiedener Dicke und unter abweichenden Verhältnissen erzeugt, eine gleichartige Zunahme der Leistungsfähigkeit zeigten, so glaube ich annehmen zu müssen, dass das Silber anfänglich eine wesentlich andere molecularare Beschaffenheit hatte, als gewöhnliches Silber und sich dem letzteren mit der Zeit mehr und mehr näherte.

Das Aussehen der Spiegel, ihre Fähigkeit zu spiegeln, sowie bei den durchscheinenden die Farbe des durchgegangenen Lichtes hatte sich nicht verändert. Hiernach ist die elektrische Leistungsfähigkeit ein ausserordentlich feines Reagens auf die Molekularbeschaffenheit. Zwar ist dies im allgemeinen eine wohlbekannte Thatsache. Doch dürften freiwillige Änderungen der Leistungsfähigkeit von so weitem Umfang, wie hier beobachtet wurde, nur bei solchen Substanzen auftreten, welche, wie z. B. das Selen, in wohlcharakterisierten, verschiedenen Modificationen vorkommen.

Ich beabsichtigte ursprünglich, noch andere derartige Silberniederschläge, eventuell auch dünne Schichten anderer Metalle auf ihren Leitungswiderstand zu untersuchen und gedenke ich baldmöglichst auf diese Frage zurückzukommen, welche ein um so grösseres Interesse verdient, da Kundt<sup>1)</sup>

1) Kundt, Wied. Ann. 32. p. 487. 1888.

eine nahe Beziehung zwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in Metallen und ihrer Leistungsfähigkeit für Elektrizität gefunden hat.

Zunächst wurde ich aber durch eine neue Untersuchung in Anspruch genommen, welche mit den mitgetheilten Beobachtungen in nahem Zusammenhang steht.

## 2.

In den Jahren 1889 und 1891 erschien eine Reihe von Abhandlungen von Carey Lea über „allotrope Formen des Silbers“<sup>1)</sup>, welche mit Recht die Aufmerksamkeit weiterer Kreise auf sich gelenkt hat. In denselben gibt der amerikanische Gelehrte Methoden an, Niederschläge herzustellen, welche hauptsächlich aus Silber bestehen. Werden dieselben feucht in dünnen Schichten auf verschiedene Materialien — Glas, Porzellan, Papier — aufgetragen, so zeigen sie nach dem Trocknen lebhaften Metallglanz. Dabei sind dieselben aber ausgezeichnet durch eine grosse Mannigfaltigkeit verschiedener Farben, welche von der Art ihrer Herstellung abhängen. Insbesondere kann man Silberschichten erhalten, welche Goldfarbe, Kupferfarbe und hellblaue und hellgrüne Farbtöne mit mannigfältigen Zwischenstufen besitzen. Spiegelglas, auf der einen Seite mit dem Niederschlag bestrichen, giebt schöne Spiegel, allerdings mit einer der angegebenen Färbungen. Ein Theil dieser Präparate erfährt mit der Zeit — auch bei sorgfältigem Schutz gegen äussere Einwirkungen — fortdauernde Veränderungen und nimmt schliesslich die gewöhnliche Silberfarbe an. Carey Lea sagt hierüber<sup>2)</sup>: „Wenn allotropes Silber in dünner Schicht auf Glas oder reines Papier aufgetragen wird, so kann dasselbe scheinbar lange Zeit unverändert erhalten werden. Der Anschein täuscht indess. Von dem Augenblick an, wo die Schicht hergestellt worden ist, beginnt eine langsame aber beständige Veränderung, welche am besten durch eine allmähliche Polymerisation erklärt werden kann.“

1) Carey Lea, *Americ. Journ. of Science* (3) **37**. 476—491; **38**. 47—50. 237—240. 1889. *Philos. Mag.* (5) **31**. 238—250. 321—329. 497—504. **32**. 337—342. 1891.

2) Carey Lea, *Phil. Mag.* (5) **31**. p. 206. 1891.

Hiernach schien es mir nicht unwahrscheinlich, dass die im ersten Abschnitt besprochenen Silberspiegel ebenfalls aus einer allotropen Silbermodification bestehen, allerdings aus Silber, welches dem gewöhnlichen viel näher steht, da es sich von demselben nicht wesentlich durch Farbe und Aussehen unterscheidet.

Auf Grund der eben mitgetheilten Erfahrungen schien es sehr lohnend, die neuen Silberarten ebenfalls in Bezug auf ihre Leistungsfähigkeit eingehender zu untersuchen.

Meine Erwartungen erfüllten sich vollständig. Die Silberarten besitzen je nach ihrer Herstellung und Beschaffenheit die allerverschiedensten Werthe der Leistungsfähigkeit. Letztere sind zeitlichen Veränderungen unterworfen und zwar nehmen sie in den meisten Fällen zu. Erhält die Silberschicht durch äussere Einwirkungen ein anderes Aussehen, so erfährt der Widerstand entsprechende, bedeutende Veränderungen. Letztere können aber auch dann schon beobachtet werden, wenn das Aussehen der Silberschicht noch dasselbe geblieben ist. Hiernach konnten merkwürdige Einwirkungen auf die Molekularbeschaffenheit nachgewiesen werden, für welche kaum ein anderes Erkennungszeichen möglich sein dürfte.

Bei der grossen Mannigfaltigkeit der hier vorkommenden Fragen, noch mehr aber des Beobachtungsmaterials beschränke ich mich in dieser ersten Mittheilung auf die Haupteigenschaften einiger weniger Silberarten.

### 3.

Nach den Vorschriften von Carey Lea stellte ich zunächst zwei Silberarten her: die goldfarbene und die blaugrüne.

Erstere erhält man, indem man zwei Lösungen herstellt und mischt. Die eine derselben besteht aus Silbernitratlösung und Seignettesalz<sup>1)</sup>; die andere aus Seignettesalz und Eisen-sulfatlösung. Nach der Mischung und nach längerem Umrühren wird der weisse Niederschlag der ersten Lösung dunkel und setzt sich am Boden des Becherglasses ab. Man trennt

1) Die für die Herstellung guter Silberschichten zweckmässigsten Mengen der einzelnen Substanzen sind in den Abhandlungen von Carey Lea mitgetheilt.

denselben durch Filtern oder Decantiren von der Flüssigkeit. Bei dem Auswaschen ist es erforderlich, von Zeit zu Zeit verdünnte Seignettesalzlösung hinzuzufügen, damit der Niederschlag nicht mit durch das Filter geht. Dieser nahezu schwarze Niederschlag, auf Papier oder Glas mit einem weichen Pinsel aufgetragen, gibt nach dem Trocknen eine goldglänzende Schicht.

Die blaugrüne Modification erhält man, indem man das Silber aus einer intensiv gefärbten, dunkelrothen Lösung in destillirtem Wasser niederschlägt. Dieselbe wird auf die folgende Weise hergestellt. Mischt man die Lösungen von Silbernitrat, Eisensulfat und Natriumnitrat, so entsteht ein dunkler Niederschlag. Derselbe wird auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen. Hierbei beginnt er sich mit blutrother Farbe in dem destillirten Wasser zu lösen. Um dies zu verhindern, ist zunächst dem Waschwasser eine verdünnte Lösung eines Alkalisulfats oder Nitrats hinzuzufügen. Nach Entfernung der ursprünglichen Lösung kann man dann den Niederschlag in einer grösseren Menge von destillirtem Wasser auflösen. Dasselbe enthält dann ausser geringen Salzmengen hauptsächlich *aufgelöstes Silber*. Durch Zusatz neutraler Salzlösungen fällt dasselbe als schwarzer Niederschlag heraus. Werden dabei die oben genannten Lösungen der Alkalosalze benutzt, so ist dieser Niederschlag wieder in destillirtem Wasser *löslich*. Dagegen erhält man durch eine Reihe anderer Salzlösungen (besonders geeignet ist hierzu Magnesiumsulfat) einen *unlöslichen* Niederschlag.

In dem einen oder anderen Fall geben die Niederschläge, in gleicher Weise, wie zuvor, auf Papier aufgetragen, nach dem Trocknen metallglänzende Schichten von heller, blau-grüner Farbe.

Bei Herstellung dieser Silberart habe ich gelegentlich auch einen Versuch über den Einfluss des gelösten Silbers auf die elektrische Leistungsfähigkeit der Flüssigkeit angestellt. Wie oben bemerkt, ist bei dem Auswaschen des Silberniederschlags eine verdünnte Salzlösung (es wurde Natriumsulfat benutzt) zu verwenden. Nachdem hierdurch die Mutterlauge entfernt war, wurde die Salzlösung durch destillirtes Wasser ersetzt. Nun löste sich das Silber mit dunkelrother Farbe. Nachdem eine

hinreichende Menge angesammelt war, wurde bei fort dauerndem Zusatz von destillirtem Wasser in einem anderen Becherglas ein zweites, ebenfalls intensiv gefärbtes Filtrat aufgefangen. Es war anzunehmen, dass das erste Filtrat noch eine gewisse Quantität der Natriumsulfatlösung enthielt, während in dem zweiten Filtrat nur noch Spuren derselben vorhanden sein konnten. Hierauf wurden mit der Kohlrausch'schen Messbrücke unter Anwendung von Wechselströmen und Telephon die Widerstände bestimmt 1. von der zum Waschen verwandten Natriumsulfatlösung, 2. von der ersten Silberlösung, 3. von der zweiten Silberlösung. Die Lösungen befanden sich dabei in demselben Kohlrausch'schen Widerstandsgefäß. Der Widerstand von 2. war etwa 10, derjenige von 3 etwa 100 mal so gross wie der Widerstand der Salzlösung. Es würden hiernach die Leitungsfähigkeiten der Lösungen vollständig in dem Gehalt an Natriumsulfat ihre Erklärung finden, während das in den beiden letzten Fällen reichlich aufgelöste Silber sich nicht wesentlich an der Leitung zu betheiligen scheint.

Ich habe diese Versuche nicht weiter verfolgt, weil die gleiche Frage bereits von C. Barus und E. A. Schneider<sup>1)</sup> in ähnlicher Weise behandelt worden ist. Dieselben kommen ebenfalls zu dem Resultat, dass gelöstes, oder, wie die beiden Herren annehmen, sehr fein suspendirtes Silber in Wasser die Electricität nicht leitet.

Barus und Schneider beschreiben dann noch einen Versuch<sup>2)</sup>, aus dem sie den Schluss ziehen, dass das „*kolloidale Silber, sowohl im flüssigen, als auch im spiegelnden, fast opaken, festen Zustand sich durchwegs als Isolator bewährt*“. Der Versuch bestand in der Beobachtung des Widerstandes eines Tropfens der Silberlösung auf einer Glasplatte, welche mit zwei Stanniolblättern belegt war, deren Zwischenraum der Tropfen ausfüllte. Dieser Tropfen leitete.

Erst nach dem Eintrocknen isolirte er. Hiernach scheint der Tropfen noch hinreichend Salzlösung enthalten zu haben, da nur diese die Leitung vermittelt. Nach dem Eintrocknen hörte dieselbe auf. Warum das ausgeschiedene, feste Silber

1) Z. f. phys. Chemie. 8. p. 278—298. 1891

2) I. c. p. 285.

gar nicht leitete, lässt sich aus der kurzen Beschreibung nicht übersehen. Jedenfalls kann es sich nur um äusserst geringe Mengen gehandelt haben.

Die von mir untersuchten Silberschichten wurden, wie oben beschrieben, auf wesentlich andere Weise hergestellt. Da ich die Leitungswiderstände von mehreren Hundert Silberproben ohne Mühe und unter den verschiedensten Umständen bestimmen konnte, so kann ich dem oben ausgesprochenen Satze in seiner Allgemeinheit nicht beistimmen.<sup>1)</sup>

#### 4.

Da die Herstellung der Silberschichten auf steifem Cartonpapier am einfachsten ist, so wurde dasselbe bei allen in dieser Mittheilung besprochenen Präparaten als Unterlage benutzt. Und zwar wurde entweder ein einzelner Pinselstrich von passender Breite und Länge gemacht oder es wurde eine grössere Fläche bestrichen und aus der ganzen Schicht nach dem Trocknen Streifen von geeigneter Länge und Breite herausgeschnitten. Zur Widerstandsbestimmung werden dieselben mit ihren Enden auf zwei Messingplatten gelegt, welche auf einem Holzschlitten verschoben werden können. An jeder Platte ist ein Messingarm mit einer schweren Kugel angebracht, welcher um ein Charnier drehbar ist. Durch dieselben wird die Silberschicht fest gegen die Unterlage gedrückt. Bei anderen Versuchen wurden die Blechklemmen an die beiden Enden angeschraubt. Der Silberstreif bildete den einen Seitenzweig der Wheatstone'schen Brücke. Der zweite Zweig war ein Widerstandskasten. Die beiden letzten Zweige bestanden aus einem zweiten Kasten mit einem Seitenstöpsel. Durch geeignete Einschaltung von Widerständen zu beiden Seiten desselben konnte leicht ein beliebiges Verhältniss der Widerstände der Zweige 1 und 2 bewirkt werden. Die Brücke enthielt ein Spiegelgalvanometer. Als Stromquelle dienten drei Trockenelemente.

Wie schon bemerkt, leiteten alle nach den beschriebenen

1) Ich möchte hier bereits bemerken, dass ich auch Silberarten erhalten habe, welche nicht leiteten. Das Goldsilber und das Blausilber, nach den zuvor beschriebenen Methoden hergestellt, leiteten stets.

Methoden hergestellten Silberpräparate. Allerdings waren die Widerstände sehr viel grösser, als sie bei gleichen Dimensionen für gewöhnliches Silber gewesen wären. Ferner nahm die Leistungsfähigkeit in den meisten Fällen mit der Zeit, welche seit ihrer Herstellung vergangen war, zu.

Bevor ich hierüber weitere Angaben mache, muss ich zunächst eine bemerkenswerthe Erscheinung beschreiben, welche sich sehr bald bei den Messungen zeigte.

Häufig kam es vor, dass nach passender Wahl des Widerstands in Kasten 2 die Magnetnadel, nachdem sie einige Zeit in ihrer Gleichgewichtslage gestanden, schnell nach der einen oder anderen Seite ausschlug, eine Reihe unregelmässiger Bewegungen ausführte und dann eine neue Gleichgewichtslage annahm, welche eine Widerstandsänderung anzeigen. In einzelnen Fällen waren diese Bewegungen so bedeutend, dass die Scala plötzlich aus dem Gesichtsfeld verschwand.

Die ganze Erscheinung machte zuerst den Eindruck, als ob es sich um äusserst mangelhafte Contacte handelte. Dieselben wurden mehrfach revidirt und verändert. Die beschriebene Erscheinung trat trotzdem häufig wieder ein. Andererseits kam es auch vor, dass die Nadel längere Zeit in Ruhe blieb. Erschütterung des Apparats, welcher den Silberstreifen enthielt, waren dann ohne merklichen Einfluss. Schliesslich bemerkte ich, dass die Widerstandsänderungen hauptsächlich dann eintraten, wenn zufällige Luftströmungen in der Nähe der Silberstreifen stattfanden. Da letztere gegen geringe Temperaturänderungen nicht sehr empfindlich waren, so blieb schliesslich nur übrig, die Ursache der Störungen in *der Veränderung des Feuchtigkeitsgehalts der Silberstreifen* zu suchen. Hierauf bezügliche Versuche lehrten bald, dass der Widerstand von demselben sehr wesentlich abhängt, dass insbesondere eine Vergrösserung desselben in allen bisher beobachteten Fällen den Widerstand mehr oder weniger bedeutend vermehrt.

Die Empfindlichkeit gegen Veränderung der Feuchtigkeit ist meist eine ausserordentlich grosse. Da die Silberstreifen längere Zeit nach ihrer Herstellung etwas Feuchtigkeit zurückhalten, so erklärt sich einfach der Einfluss der Luftströmungen, welche je nach den Umständen den Wassergehalt vermehren oder vermindern.

Um von der Grösse dieser Einwirkung eine Vorstellung zu geben, theile ich einige Versuche darüber mit.

Es wurden von einem Gebläse Leitungen einerseits durch ein Chlorcalciumrohr, andererseits durch ein Glasrohr geführt, in welchem sich angefeuchtete Zeugstreifen befanden. Hiernach konnte man einen Trockenstrom und einen feuchten Luftstrom auf das zu untersuchende Blatt richten. Viel wirksamer als letzterer erwies sich indess das Anhauchen des Blattes, da hierdurch eine Luftpumpe mit demselben in Berührung kommt, welche bei erheblich höherer Temperatur mit Wasserdampf gesättigt ist.

Von vielen ähnlich verlaufenden Versuchen führe ich die folgenden beiden an, indem ich noch hinzufüge, dass die benutzten Silberblätter etwa 6 Wochen vor Beginn der Versuche hergestellt und von da ab in einem geschlossenen Behälter, in welchem eine Schale mit Chlorcalcium sich befand, aufbewahrt worden waren.

#### 1. Ein Blatt von Goldsilber:

Widerstand anfangs:	7030 Ohm
Feuchter Luftstrom:	7450 „
Trockenstrom:	7130 „
Feuchtstrom:	7450 „
Trockenstrom:	7120 „

Die Wirkung des feuchten Stromes erfolgte stets schneller als diejenige des trockenen. Wie man sieht, ist auch am Ende — nach der Wirkung von einigen Minuten — der Anfangszustand noch nicht wieder erreicht.

#### 2. Ein Blatt Blausilber (Farbe blaugrau):

Anfangs:	6180.
Trockenstrom:	6150.
Feuchtstrom:	6640.
Trockenstrom:	6450.
Feuchtstrom:	6900.
Trockenstrom:	6600.
Hauchen:	8700.
Hauchen (mehrmals):	9800.

Hierauf schneller Rückgang des Widerstandes in Folge starker Verdunstung.

Erneutes mehrmaliges Anhauchen: 11000.

Lang andauernder Trockenstrom: 8300.

Schon durch die Wirkung des feuchten Luftstromes ging die Scala aus dem Gesichtsfeld und konnte dann erst durch passende Widerstände der Magnet wieder eingestellt werden. In noch viel höherem Maasse geschah dies durch einen Hauchstrom. Während die entsprechenden Veränderungen vorgenommen wurden, nahm der Widerstand des Blättchens bereits langsam wieder ab, sodass die Vermehrung des Widerstandes eigentlich noch grösser ist als oben angegeben. Die Wirkung des Trockenstroms war stets viel langsamer, sodass man demselben durch Veränderung der Widerstände folgen konnte.

Diese ausserordentlich grosse Empfindlichkeit der Silberblätter gegen Feuchtigkeit machte eine Reihe von Vorsichtsmassregeln nöthig. Die sämmlichen Silberblätter wurden von ihrer Herstellung an in Exsiccatoren aufbewahrt. Der zu ihrer Aufnahme während der Widerstandsmessung dienende Apparat wurde in einen verschliessbaren Kasten gestellt, in welchem sich zwei Schalen mit Chlorcalcium befanden. Die Widerstandsmessung wurde stets erst dann vorgenommen, wenn der Streifen einige Zeit in dem Kasten sich befunden hatten. Auf diese Weise konnten die zuvor erwähnten Störungen bei der Messung vollständig vermieden werden. Allerdings entsprach der beobachtete Widerstand dann dem eventuell noch vorhandenen Feuchtigkeitsgehalt. Derselbe scheint sich nur ausserordentlich langsam zu verlieren. Die zeitliche Abnahme des Widerstandes in Wochen und Monaten beruht jedenfalls zum Theil auf dem langsamem Austrocknen, wobei es sich indess um Mengen handeln wird, die wohl kaum noch mit der Wage nachzuweisen sind. Wahrscheinlich können die letzten Mengen an Feuchtigkeit überhaupt erst bei höherer Temperatur entzogen werden.

Eine eingehendere Erörterung dieser Fragen soll in einer zweiten Mittheilung erfolgen.

Wenn es gelingt, Silberstreifen herzustellen, deren Widerstand dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft proportional sich ändert, so würde man einen hygroskopischen Apparat von ausserordentlich grosser Empfindlichkeit erhalten.

## 5.

Hier theile ich zunächst einige Beobachtungen mit, welche eine Vorstellung von der Größenordnung der Leistungsfähigkeit von Silberblättern gehen sollen, welche einige Monate nach ihrer Herstellung bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet worden sind und wohl nahezu die Grenzwerthe ihres Widerstandes für diesen Fall erreicht haben.

Zu diesem Zweck habe ich das Gewicht des aufgetragenen Silbers für eine Reihe von Blättern zu bestimmen gesucht. Dies wurde in der folgenden Weise ausgeführt. Aus einem Blatt Cartonpapier wurde eine grössere Anzahl von Streifen von gleicher Grösse hergestellt. Dieselben hatten auch nahezu gleiche Gewichte. Allerdings waren sie stark hygroskopisch, wie sich bei mehrfachen Wägungen herausstellte. Unter gleichen Bedingungen aufbewahrt, erwiesen sich aber die *Gewichtsdifferenzen* als constant, sodass anzunehmen ist, dass die einzelnen Blätter stets gleiche Mengen Feuchtigkeit aufnahmen. Hiernach wurde der grössere Theil der Blätter mit Silberstreifen versehen, während einige unbelegt blieben und als Probeblätter dienten. Nachdem die Silberstreifen lufttrocken geworden waren und Metallglanz angenommen hatten, wurden alle Blätter in demselben Exsiccator aufbewahrt und dann von Zeit zu Zeit ihre Gewichte und Widerstände bestimmt. Diese Versuche erstreckten sich über mehrere Monate.

Zunächst sind die Resultate der Gewichtsbestimmungen in den folgenden beiden Tabellen 2 und 3 zusammengestellt. In der ersten bedeuten die Zahlen unter  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_3$  die Gewichtsdifferenzen in Milligramm von drei Papierstreifen gegen ein Probeblatt vor und nach ihrer Belegung mit Goldsilber.

In gleicher Weise sind in der zweiten Tabelle die Gewichtsdifferenzen von 4 Blättern vor und nach ihrer Belegung mit Blausilber angegeben.

Von denselben sind  $B_2$  und  $B_3$  mit Silber bedeckt, welches aus der oben beschriebenen rothen Lösung durch Kaliumsulfatlösung,  $B_4$  und  $B_5$  solche, die durch Magnesiumsulfatlösung niedergeschlagen worden sind. Erstere sind daher in einer Modification, in welcher das Silber vor dem Trocknen in dest. Wasser löslich war. Letztere gehören der unlöslichen Modi-

fication an. Das Aussehen der Blätter  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_3$  war anfänglich rein goldfarben.

Nach 5 Monaten waren die beiden ersten nicht mehr gleichmässig gefärbt, sondern zum Theil in Rothgold übergegangen.  $G_3$  hatte sein Aussehen behalten.  $B_2$  und  $B_3$  hatten anfänglich eine helle, blaugrüne Farbe. Am Ende war ihr Glanz matter, die Farbe blaugrau.  $B_4$  und  $B_5$  hatten ihr glänzendes, blaugrünes Ansehen behalten.

Tabelle 2.

	$G_1$	$G_2$	$G_3$
9. Juli 91	2,2	7,7	2,2
Belegung mit Silber.			
10. Juli 91	48,9	52,1	14,1
11. Juli 91	36,6	40,8	12,6
15. Juli 91	19,6	25,8	6,5
15. Sept. 91	19,0	24,0	7,5
Mittel	19,30	24,65	7,00
Silbergewicht	17,10	16,95	4,80

Tabelle 3.

	$B_1$	$B_2$	$B_3$	$B_4$
20. Juli 91	1,2	6,8	9,2	3,6
Belegung mit Silber.				
24. Juli 91	4,8	32,8	23,8	10,5
28. Juli 91	4,7	28,3	19,7	8,9
15. Sept. 91	4,6	29,0	18,6	8,6
Mittel	4,65	28,65	19,15	8,75
Silbergewicht	3,45	21,85	9,95	5,15

Wie man aus beiden Tabellen ersieht, waren die Blätter bald nach der Silberbelegung noch sehr feucht. Erst nach 6 bis 8 Tagen Aufenthalt im Exsiccator waren sie soweit gerocknet, dass nach ungefähr zwei Monaten kein erheblicher Gewichtsverlust mehr eintrat. Aus den beiden letzten, nahezu übereinstimmenden Gewichtsdifferenzen wurde das Mittel genommen und dann durch Abzug der Anfangsdifferenzen das Silbergewicht abgeleitet.

Aus der Breite und Länge der Streifen und unter der Annahme, dass das spec. Gewicht 10 beträgt<sup>1)</sup>, sind hieraus

1) Carey Lea gibt an, dass das spec. Gewicht des Blausilbers 9,58, dasjenige des Goldsilbers nur 8,51 beträgt (Amer. Journ. (3) 38. p. 50).

die durchschnittlichen Dicken (*d*) der Schicht berechnet, die mit der Breite derselben (*b*) in der folgenden Tabelle 4 zusammengestellt sind.

Tabelle 4.

	<i>G</i> <sub>1</sub>	<i>G</i> <sub>2</sub>	<i>G</i> <sub>3</sub>	<i>B</i> <sub>1</sub>	<i>B</i> <sub>2</sub>	<i>B</i> <sub>3</sub>	<i>B</i> <sub>4</sub>
<i>b</i> mm	22	15	9	7	22	12	70
<i>d</i> 10 <sup>5</sup> mm	68	96	44	39	83	64	41

Von den sieben Streifen wurde jedesmal eine Länge von 100 mm in die Brücke eingeschaltet. Die Goldblätter zeigten eine regelmässige Abnahme des Widerstandes, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist.

Tabelle 5.

	<i>G</i> <sub>1</sub>	<i>G</i> <sub>2</sub>	<i>G</i> <sub>3</sub>
17. Juli 91	94,0	118,0	213,0
23. Juli 91	78,2	103,0	139,0
27. Juli 91	72,0	82,8	110,7
7. Aug. 91	68,5	69,5	101,0
20. Aug. 91	52,3	60,5	97,0
23. Dec. 91	49,3	47,0	88,0

Die 4 anderen Streifen hatten zuerst sehr grosse Widerstände. Dann erfolgte eine bedeutende Abnahme. Hierauf blieb der Widerstand einige Zeit constant mit geringen unregelmässigen Schwankungen. Nach nahezu fünf Monaten war indess wieder eine bedeutende Abnahme eingetreten. Ich theile daher nur die folgenden beiden Werthe mit.

Tabelle 6.

	<i>B</i> <sub>2</sub>	<i>B</i> <sub>3</sub>	<i>B</i> <sub>4</sub>	<i>B</i> <sub>5</sub>
7. Aug. 91	5360	422,6	131 100	99 850
23. Dec. 91	2410	125,0	50 000	69 000

Mit Benutzung der oben mitgetheilten Zahlen für Breite und Dicke der Blätter, sowie der ungefähr 5 Monate nach der Herstellung gefundenen Widerstände ergeben sich hiernach

Da es hier nur auf eine Schätzung der Dicke abgesehen war, habe ich die obige Zahl für beide Sorten angewandt.

die folgenden Zahlen für die Leitfähigkeiten, bezogen auf Quecksilber als Einheit:

$$\begin{aligned} G_1 &: 0,140, \quad G_2 : 0,157, \quad G_3 : 0,242; \\ B_2 &: 0,016, \quad B_3 : 0,046, \quad B_4 : 0,003, \quad B_5 : 0,004. \end{aligned}$$

So verschieden diese Zahlen auch für jede einzelne Sorte sind, so sind dieselben doch wenigstens für die Goldsilberstreifen und für die letzten Blausilberstreifen von ganz verschiedener Größenordnung.

### 6.

Das beschriebene Verhalten der Silberblätter gegen den elektrischen Strom ist so eigenthümlich, die Leitfähigkeit in Vergleich zu derjenigen des gewöhnlichen Silbers so klein, dass man zunächst geneigt sein wird, den Streifen eine von einem homogenen Metall abweichende Constitution zuzuschreiben. Da das Silber nicht frei ist von geringen Beimengungen von Salzen oder von organischen Substanzen, so könnte man sich vorstellen, dass dasselbe in Form von kleineren Moleculgruppen zwar den weitaus grössten Theil des Leiters bildet, dass dieselben aber, durch schlecht leitende oder auch ganz isolirende Zwischenschichten getrennt, sich stets nur in wenigen Punkten berühren, mit einem Wort, dass die beschriebenen Eigenthümlichkeiten auf einer mangelhaften Cohärenz beruhen.

Dem gegenüber steht die Auffassung, dass wir es mit allotropen Modificationen des Silbers zu thun haben. Die wirkliche Existenz solcher Modificationen ist, außer durch Carey Lea, noch vor kurzem durch E. Petersen<sup>1)</sup> dargehan worden. Eine überwiegende Zahl von Gründen spricht für diese Annahme, wenigstens dafür, dass die Leitfähigkeit hauptsächlich durch die Molecularmodification des Silbers bedingt ist. In allen Fällen, wo sich das Silber äusserlich dem gewöhnlichen Silber nähert, nimmt seine Leitfähigkeit zu. Zunächst kann dies mit der Zeit, ohne äussere Einwirkung, geschehen. Blauglänzende Silberstreifen verloren mit der Zeit an Glanz und nahmen eine blaugraue Farbe an. Sie leiteten dann erheblich besser.

Ferner gibt es, wie schon Carey Lea nachgewiesen hat,

1) E. Petersen, Z. f. phys. Chemie. 8. p. 601—623. 1891.

eine ganze Reihe von Methoden, um das allotrope Silber in gewöhnliches überzuführen oder demselben zu nähern.

Dies kann bewirkt werden:

1. durch Erwärmung,
2. durch mechanische Einwirkung (Druck),
3. durch intensives Licht,
4. durch elektrische Entladungen,
5. durch Behandlung mit verschiedenen Flüssigkeiten (Säuren und gewissen Salzlösungen).

Hierdurch wird nicht allein die Farbe des Silbers verändert und in die weisse oder hellgraue des gewöhnlichen Silbers verwandelt. Auch das chemische Verhalten ist ein anderes, weniger actives geworden.

Einen Theil dieser Einflüsse in Bezug auf die elektrische Leitfähigkeit habe ich untersucht. Ich begnüge mich hier das Resultat dieser Untersuchungen kurz dahin zusammenzufassen, dass alle Wirkungen, welche das allotrope Silber dem gewöhnlichen nähern, auch seine Leitfähigkeit verbessern. Ausnahmen kommen nur insofern vor, als in gewissen Fällen das verwandelte Silber in Pulverform auftritt und dann überhaupt nicht mehr leitet.

Auch bei dem Studium dieser Einwirkungen erweist sich wieder die Leitfähigkeit als ein sehr empfindliches Reagens. In vielen Fällen ist äusserlich nicht die geringste Änderung zu bemerken, während der Widerstand bereits ein wesentlich anderer geworden ist. Ich verzichte hier auf die Anführung specieller Fälle, da ich die weitere Besprechung dieses Gegenstandes in einer zweiten Mittheilung zu geben gedenke.

Schliesslich bemerke ich noch, dass meine ursprüngliche Idee grössere Widerstände von geringen Dimensionen herzustellen, in ganz unerwarteter Weise sich realisiert hat. Es handelt sich jetzt nur noch darum, dieselben so zu präpariren, dass sie mit der Zeit keine weiteren, freiwilligen Veränderungen erfahren und ihre über grosse Empfindlichkeit gegen äussere Einflüsse verlieren.

Greifswald, den 23. Februar 1892.

## VII. *Lichtelectrische Versuche; von J. Elster und H. Geitel.*

---

### I.

#### *Ueber das Verhalten von Alkalimetallkathoden in Geisler'schen Röhren.*

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> haben wir die Analogien hervorgehoben, welche zwischen den lichtelectrischen und glüh-electrischen Erscheinungen bestehen. Das Verhalten einer photoelectricisch empfindlichen Metallfläche im Lichte kann mit dem eines in einer Wasserstoffatmosphäre glühenden Drahtes verglichen werden; beide sind unfähig, eine negative statische Ladung zu bewahren und nehmen von selbst während des Belichtungs- bzw. Glühprocesses eine geringe positive Erregung an. In beiden Fällen wird die Erscheinung durch die Natur des Versuchskörpers sowie des umgebenden Gases beeinflusst, und wie die Temperatur der glühenden Fläche von Belang ist, so auch die Intensität und Farbe des zur Bestrahlung verwandten Lichtes.

In einer Beziehung scheinen die lichtelectrischen Vorgänge die einfacheren zu sein, insofern sie — soweit bis jetzt bekannt — nur an der Kathode sich zeigen, während die entsprechenden glühelectricischen beide Arten des unipolaren Verhaltens aufweisen.

Zu den schon seit längerer Zeit bekannten Erscheinungen auf dem letzteren Gebiete gehört die von den Hrn. Hittorf<sup>2)</sup> und Goldstein<sup>3)</sup> aufgefondene Thatsache, dass der Widerstand einer Vacuumröhre vermindert wird, wenn man die negative, aus Platin oder Kohle bestehende Electrode zum Glühen bringt.

Es war zu erwarten, dass auch diese Erscheinung ihr lichtelectrisches Analogon haben würde. Allerdings hatten die

---

1) J. Elster und H. Geitel. Wied. Ann. **41**. p. 166. 1890.

2) Hittorf, Wiedem. Ann. **21**. p. 136. 1884.

3) Goldstein, Wied. Ann. **24**. p. 83. 1885.

Untersuchungen der Hrn. Wiedemann und Ebert<sup>1)</sup> einen Einfluss ultravioletten Lichtes auf disruptive electrische Entladungen in *stark* verdünnten Gasen nicht erkennen lassen, vielmehr zu dem Ergebnisse geführt, dass mit dem reichlichen Auftreten der Kathodenstrahlen die Einwirkung des Lichtes auf den Verlauf der Entladung unmerklich wird. Da aber, wie auch in diesen Untersuchungen zu Tage trat, bei den licht-electrischen Erscheinungen nicht nur die Intensität und Wellenlänge des zur Bestrahlung verwandten Lichtes, sondern auch die Natur der Kathodenfläche eine wesentliche Rolle spielt, so schien es uns von Interesse, das Verhalten von Kathoden aus

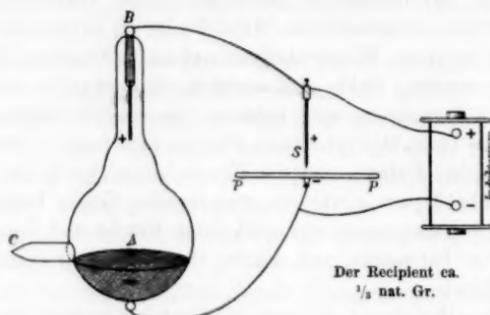


Fig. 1.

den lichtelectrisch empfindlichsten Stoffen, den reinen Alkalimetallen zu prüfen. Man hat dabei, wegen der grossen Empfindlichkeit gegen Licht geringerer Brechbarkeit den Vortheil, Vacuumröhren aus Glas ohne Quarzfenster verwenden und von dem electrischen Bogen als Lichtquelle Abstand nehmen zu können.

Das Verfahren zur Herstellung von Geissler'schen Röhren mit einer Kathode aus reinem Kalium, Natrium oder der flüssigen Kalium-Natriumlegirung ist das schon früher<sup>2)</sup> von uns bei Gelegenheit der Beschreibung der lichtelectrischen Vacuumzellen auseinandergesetzte, es gelingt nach demselben leicht,

1) E. Wiedemann und H. Ebert, Wied. Ann. **35**. p. 217. 1888.

2) J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. **43**. p. 225. 1891.

Röhren der nebenstehenden Form (Fig. 1) bei *A* mit einer 3 bis 4 mm hohen Schicht blanken Alkalimetallflächen in einer Atmosphäre verdünnten Wasserstoffs zu füllen. Nachdem der Recipient an der Quecksilberluftpumpe evaciirt ist und zwar mindestens bis zur deutlichen Entwicklung der Kathodenstrahlen beim Hindurchleiten des Stromes eines kleinen durch ein schwaches Zinkkohlen-element betriebenen Ruhmkorff'schen Apparates von 2 cm normaler Schlagweite (entsprechend einem Gasdrucke von etwa 0,01 mm Quecksilber), wird er durch Abschmelzen bei *C* von derselben getrennt. Er ist nun zur Herstellung des Versuchs verwendbar. Man macht *A* zur Kathode des Oeffnungsstromes desselben kleinen Inductoriums und schaltet zugleich eine Funkenstrecke in freier Luft als Nebenschliessung ein, indem man *A* mit einer Metallplatte *P*, *B* mit einer gegen diese verschiebbaren feinen Spitze *S* leitend verbindet. Ist der Recipient leer genug, so kann man es im dunkeln Zimmer durch Verschieben der Spitze *S* erreichen, dass die Entladung bei *S* in Gestalt eines etwa 1—4 mm langen Funkenstroms übergeht. Lässt man nun Sonnen- oder Tageslicht oder auch genügend kräftiges künstliches Licht auf die Alkalimetallfläche bei *A* fallen, so setzt der Funkenstrom bei *S* aus, und die Entladung nimmt ihren Weg durch den Recipienten. Beschattet man *A*, so treten sofort die Funken bei *S* wieder auf. Der Versuch ist demnach in der That ein Analogon des von Hrn. Goldstein beschriebenen, bei welchem dieselben Erscheinungen durch Glühen und Erkaltenlassen der Kathode hervorgerufen werden. Man kann leicht durch vorsichtiges Zurückziehen der Spitze *S* eine Lage finden, bei welcher der Strom nahezu mit gleicher Leichtigkeit bei *S* oder in dem Recipienten auftritt. In dieser empfindlichen Stellung genügen schon schwache Lichtquellen, wie eine an *A* nahe herangebrachte Leuchtgasflamme, um die vereinzelten Funken bei *S* zum Verschwinden zu bringen. —

Indessen treten bei langer Ausdehnung oder oftmaliger Wiederholung des Versuchs Störungen ein, die schliesslich das Gelingen desselben in Frage stellen. Die Alkalimetallfläche zerstäubt ziemlich stark als Kathode, in Folge dessen bildet sich auf der Glaswand des Recipienten ein das Licht absorbirender Anflug. Zugleich überzieht sich das Metall selbst

mit einer in den Farben dünner Blättchen gefärbten Schicht und verliert dadurch seine Lichtempfindlichkeit fast ganz. Der erstgenannte Uebelstand scheint, bei Verwendung reinen Kaliums oder Natriums unvermeidlich zu sein, den letzteren kann man durch Erwärmen des Recipienten bis  $100^{\circ}$  C. und Schütteln des geschmolzenen Metalles, wodurch die bedeckende Schicht zerrissen wird, beseitigen.

Bequemer ist der Gebrauch der flüssigen Na K-Legirung in Doppelröhren der in Fig. 2 abgebildeten Form. Zwei kugelförmige Recipienten tragen in den Rohrancästen bei  $A_1$  und

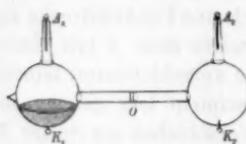


Fig. 2.

$A_2$  die Anoden aus Aluminiumdraht, bei  $K_1$  und  $K_2$  zwei kurze eingeschmolzene Platindrähte. Sie sind durch ein Glasrohr verbunden, das in der Mitte durch eine Scheidewand mit einer Oeffnung  $O$  von etwa 1 mm Durchmesser abgeteilt ist. Der evakuerte Apparat ent-

hält in der einen Abtheilung eine den Draht  $K_1$  völlig überdeckende Menge der Na K-Legirung. Ist deren Oberfläche bei längerem Gebrauche unempfindlich geworden, so lässt man sie in den Nachbarrecipienten übertreten, man kann es durch Vorsicht bewirken, dass keine Verunreinigungen durch die Oeffnung  $O$  gehen. Ist dann auch die neue Fläche nicht mehr brauchbar, so lässt man zunächst alles Metall in einem Recipienten zusammenlaufen und holt aus dem anderen nach und nach alle Unreinigkeiten heraus, indem man kleine Quantitäten des Metalles durch  $O$  eintreten und wieder zurücklaufen lässt, nachdem man die Wände des Recipienten damit rein abgespült hat. Ist dies geschehen, so leitet man schliesslich durch vorsichtiges Neigen des Apparates das blanke Metall in den gereinigten Recipienten hinüber.

Es scheint, dass die flüssige Na K-Legirung als Kathode durch einen mässigen Strom nicht merklich zerstäubt wird. Im allgemeinen ist es zu empfehlen, den Strom des Inductoriums *schwach* zu wählen.

## II.

## Bemerkungen zu dem Verhalten der lichtelectrischen Zerstreuung im magnetischen Felde.

Die Erregung eines magnetischen Feldes um eine vom Lichte getroffene Kathode hat, wie wir unlängst mittheilten<sup>1)</sup>, im allgemeinen die Wirkung, die lichtelectrische Zerstreuung aufzuhalten. Bei genauerem Studium dieser Erscheinung mit Hülfe von stark lichtempfindlichen Kathodenflächen in kleinen Recipienten, die sich leicht in beliebige Lage zu den magnetischen Kraftlinien bringen lassen, bemerkt man indessen, dass diese Wirkung des magnetischen Feldes wesentlich von dem Winkel der magnetischen Kraftlinien gegen die Richtung

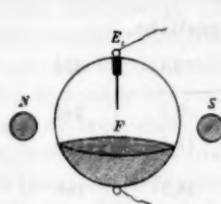


Fig. 3.



Fig. 4.

des photoelectrischen Stromes abhängt. Figur 3 und 4 stellen eine metallisches Natrium enthaltende Vacuumzelle dar, *F* ist die blanke Metallfläche, die Electrode *E*<sub>1</sub> steht mit der Erde und der Hülle *E*, mit den Aluminiumblättchen des calibrirten Electroscopes und dem negativen Pole einer Trockensäule in Verbindung. *N* *S* sind die Pole eines Hufeisen-Electromagneten. In der Stellung der Figur 3 hat die Erregung des Magneten im Lichte ausnahmslos dieselbe Wirkung wie Beschattung der Alkalimetallfläche, d. h. die Aluminiumblättchen divergiren stärker als zuvor; in Stellung Figur 4 ist dieser Einfluss weit weniger merkbar, ja es ist möglich, bei mässiger Lichtintensität und schwacher Erregung des Magneten selbst eine geringe Abnahme der Divergenz im magnetischen Felde zu erzielen. Der Versuch zeigt demnach, dass, wie es für die übrigen

1) J. Elster u. H. Geitel, l. c.

Formen der Gasentladung bekannt ist, auch der photoelectriche Strom den stärksten Widerstand senkrecht zur Richtung der magnetischen Kraftlinien findet.

Wir theilen folgende Versuchsreihen mit:

Lichtelecristische Versuche im magnetischen Felde.

18. August 1891. Lichtquelle: Tageslicht. Lichtempfindliche Fläche: Metallisches Natrium in verdünnter H-Atmosphäre, geladen durch 2 Trockensäulen von je 300 Volt Spannung.

Tabelle.

	Divergenz in Sealentheilen	Volt	Differenz
I. Helles Tageslicht.			
A 1. Magnet nicht erregt:	13,1	133	
2. Magnet erregt (Kraftlinien $\perp$ zur Stromesrichtung):	32,0	240	+ 107
II. Tageslicht gedämpft, schwaches Magnetfeld.			
A 1. Magnet nicht erregt:	28,0	217	
2. Magnet erregt (Kraftlinien $\perp$ )	Maximum d. Divergenz	250	+ 33
B 1. Magnet nicht erregt:	31,0	232	
2. Magnet erregt (Kraftlinien #):	29,0	222	- 10
III. Licht wieder verstärkt.			
A 1. Magnet nicht erregt:	18,0	165	
2. Magnet erregt (Kraftlinien $\perp$ ):	84,0	245	+ 80
B 1. Magnet nicht erregt:	19,5	174	
2. Magnet erregt (Kraftlinien #):	20,1	176	+ 2

Es zeigt sich deutlich, dass für die Stellung  $\perp$  die Spannung des Electroscopes höher ist als für die Stellung #. Reihe 2 lässt sogar eine geringe Abnahme der Divergenz (also auch des Widerstandes im Recipienten) bei Erregung des Magneten in der Parallelstellung erkennen.

Die zu einer Reihe gehörigen Beobachtungen für die verschiedenen Lagen des Recipienten zu den Polen des Magneten

(*A* und *B*) sind unter sich nicht vergleichbar, weil bei einer Verschiebung desselben eine Aenderung in der Intensität des ihn treffenden Lichtes unvermeidlich ist.

### III.

#### Ueber die Messung photoelectrischer Ströme in Kaliumzellen mittelst des Galvanometers.

Wir hatten uns bei dem Studium der lichtelectrischen Erscheinungen, über die wir in letzter Zeit berichteten, bis vor kurzem auf das Electrometer als Messapparat beschränkt, und zwar verwandten wir für niedrige Potentialdifferenzen das Thomson'sche Quadrantelectrometer, für höhere das Exner'sche calibrirte Electroscop. Es schien uns unzweifelhaft, dass der Austritt negativer Electricität aus einer belichteten Alkali-metallkathode im Vacuum auch galvanometrisch nachweisbar sein würde, und zwar sowohl, wenn man die Vacuumzelle in den Schliessungskreis einer galvanischen Batterie einschaltete, oder auch, wenn ihre Electroden unmittelbar mit den beiden Enden des Galvanometerdrahtes verbunden wären. Im ersten Falle würde die Zelle bei Belichtung der Alkalimetallfläche ein electrisches Leitvermögen, im zweiten außerdem eine photo-electromotorische Kraft zeigen.

Unter Anwendung ultravioletten Lichtes sind diese Erscheinungen schon von Hrn. Stoletow<sup>1)</sup> u. a. studirt worden; das Unterscheidende unserer Versuche liegt darin, dass sie sich auf Licht von relativ grosser Wellenlänge, das auch physiologisch wirksam ist, beziehen und auch in Betreff der Intensität desselben keine hohen Anforderungen stellen.

Zur Erhöhung der Empfindlichkeit der Kaliumzellen haben wir kürzlich bei ihrer Herstellung drei Neuerungen angebracht:

1. Wir verwenden jetzt die Alkalimetalte erst, nachdem sie einer Reinigung von flüchtigen Kohlenwasserstoffen (herstammend aus dem Petroleum, in dem sie aufbewahrt wurden) dadurch unterzogen sind, dass sie in einem trockenen Strome von reinem Wasserstoff geschmolzen und längere Zeit bis zum theilweisen Verdampfen erhitzt wurden.

---

1) Stoletow, Beibl. 12. p. 605. 1888.

2. Es wurde durch besondere Versuche möglichst genau der Druck zu ermitteln gesucht, bei welchem das die Recipienten erfüllende Wasserstoffgas das Maximum seiner electrischen Leitfähigkeit zeigte. Es ergab sich dieser zu 0,33 mm Quecksilber. War diese Verdünnung erreicht, so wurde der Apparat von der Töpler-Hagen'schen Quecksilberluftpumpe abgeschmolzen.

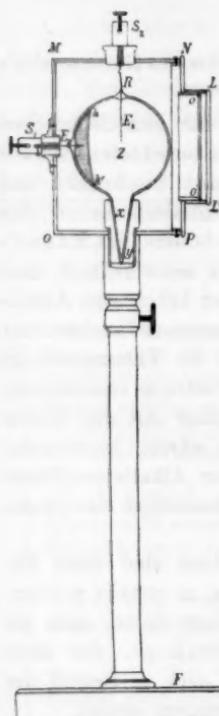


Fig. 5.

Die lichtempfindliche mit metallischem Kalium beschickte Zelle *z* (Form *A*) ist mittelst des Fortsatzes *x* in einem cylindrischen Ebonitstück *y* festgekittet, das in den ebenfalls cylindrischen Metallmantel *MNOP* eingefügt ist.

Dies Metallgehäuse ist eingehängt in einen (in der Figur

3. Bei einem der neueren Apparate wurden die Dimensionen und damit auch die Oberfläche der licht-electrisch wirksamen Kaliumschicht erheblich vergrössert.

Während nämlich der Radius der bis dahin verwandten kugelförmigen Recipienten etwa 2 cm betrug (Form *A*), haben wir in letzter Zeit einen solchen von ca. 3 cm Radius hergestellt. (Form *B*.) Bei diesem ersetzten wir zugleich die geradlinige Aluminium-Anode durch einen Ring aus dem gleichen Metall.

Auch bei Verwendung des Galvanometers ist es, wie bei den früheren Versuchen, nothwendig, die lichtempfindliche Zelle in einen völlig lichtdichten Behälter einzuschliessen.

Wir benutzen dazu dass schon früher von uns beschriebene<sup>1)</sup> und empfohlene Statif (Fig. 5).

1) Offizielle Ausstellungszeitung der electrischen Ausstellung. Frankfurt. a. M. Nr. 15. p. 452. 1891.

nicht gezeichneten) Metallbügel, der gestattet, die Axe des Apparates sowohl in der Horizontal- wie Verticalebene zu bewegen.

Der lichtempfindlichen Fläche  $KK'$  gegenüber befindet sich eine kreisrunde, durch eine Spiegelglasplatte verschlossene Öffnung  $OO'$ , welche den Zutritt des Lichtes, wenn erwünscht, ermöglicht; für gewöhnlich wird der Apparat durch die Metallkapsel  $LL_1$  geschlossen gehalten. Die vom Gehäuse isolirte Klemmschraube  $S_1$  ist leitend mit der Platinelectrode  $E_1$  verbunden, die mit dem Kalium der Zelle sicheren Contact hat. Die Klemmschraube  $S_2$ , ebenfalls durch Ebonit isolirt, steht durch die Platinspirale  $R$  mit der frei in den Gasraum hineinragenden Aluminiumelectrode  $E_2$  in Verbindung. Alle inneren Drahtbefestigungen sind sorgfältig verlöthet. Das Metallgehäuse ist mit einem schweren metallenen Fusse  $F$  versehen; der Apparat besitzt daher eine genügende Stabilität.

Zur Messung der Intensität der photoelectrischen Ströme verwandten wir ein Rosenthal'sches Galvanometer (Empfindlichkeit nach den Angaben der Verfertiger Hartmann und Braun: 1 Scalentheil gleich  $10^{-10}$  Amp. bei 1,45 m Scalenabstand und 318 Ohm Widerstand der Multiplicatorrollen). Der Strom im Multiplicator konnte durch eine Wippe commutirt werden; die im Folgenden angegebenen Ablenkungen sind also Doppelausschläge; der Scalenabstand betrug bei unseren Versuchen 2 m.

Verbindet man nun die Enden des Galvanometerdrahtes mit den Schrauben  $S_1$  und  $S_2$ , so ergibt sich auch ohne Einschaltung irgend eines galvanischen Elementes eine Ablenkung der Nadel aus ihrer Ruhelage, sobald die lichtempfindliche Fläche  $kk_1$  intensiv belichtet wird. Diese durch Belichtung zwischen den beiden verschiedenen Metallen der Vacuumzelle auftretende Potentialdifferenz war für uns auf electrometrischem Wege nicht nachweisbar gewesen. Die Stromintensität ist deutlich messbar; im Sonnenlichte werden Ablenkungen bis zu 20 Scalentheilen beobachtet. Schaltet man in den Stromkreis ein Normaldaniell ( $E_K = 1,04$  Volt) so ein, dass der negative Pol mit der Kaliumfläche leitend verbunden ist, so ergibt sich bei Form  $A$  eine constante Ablenkung von 80, bei Form  $B$  eine solche von 110 Scalentheilen; ein Bunsen-Element liefert bei

Form *A* eine Ablenkung von etwa 144 Scalentheilen. Verwendet man statt normal einfallenden Sonnenlichtes das Licht des Zenithes, so sinkt die Intensität des spontanen Stromes auf etwa 2, die bei Einschaltung eines Bunsen-Elementes auftretende auf 14 Scalentheile herab. Ersetzt man letzteres durch eine Trockenbatterie von 100 Thor-Elementen, so erzielt man immerhin noch Ablenkungen bis zu 400 Scalentheilen.

Die Wirkung von Kohlenwasserstoffflammen ist wegen des spärlichen Gehaltes ihres Lichtes an brechbaren Strahlen weit schwächer. Belichtung der mit dem negativen Pole der Trockenbatterie leitend verbundenen Kaliumfläche durch eine in 10 cm Entfernung aufgestellte Petroleumlampe verursachte bei Form *A* eine Ablenkung von 10, bei Form *B* eine solche von 110 Scalentheilen; in 1 m Entfernung war jedoch bei beiden Apparaten eine Einwirkung nicht mehr deutlich wahrnehmbar.

In allen den angeführten Fällen waren Störungen selbst bei Einschaltung hoher electromotorischer Kräfte ausgeschlossen; denn sobald dem Lichte durch Aufsetzen der Kapsel  $LL_1$  der Zutritt abgeschnitten wurde, ging die Nadel sofort in die Ruhelage zurück.

Es muss noch bemerkt werden, dass die für Sonnen- und Zenithlicht gemachten Angaben sich auf wolkenlosen Himmel und eine mittlere Erhebung der Sonne von 45 bis 46 Grad über dem Horizonte beziehen; und ferner, dass bei den Beobachtungen mit Sonnenlicht diese insofern erschwert werden, als die Galvanometernadel nie ganz ruhig steht, sondern fortwährend kleine Schwankungen ausführt, die offenbar durch die immer wechselnde Transparenz der Atmosphäre bedingt werden.

Der Vollständigkeit wegen fügen wir noch hinzu, dass die Vergrösserung des electrischen Widerstandes, verursacht durch Einbringung der Apparate in ein magnetisches Feld, ebenfalls mit dem Galvanometer ohne Schwierigkeit nachweisbar ist.

#### *Resultate.*

1. Der Widerstand einer Geissler'schen Röhre gegen die leuchtende Entladung eines Inductoriums wird vermindert, wenn man die aus einem reinen Alkalimetall gebildete Kathodenfläche dem Lichte aussetzt. Die Erscheinung tritt besonders

deutlich bei geringem Gasdrucke (0,1 bis 0,01 mm Quecksilber) ein.

2. Der Widerstand, den ein verdünntes Gas dem photoelektrischen Strome in einem magnetischen Felde entgegensezтt, ist am grössten in der Richtung senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien.

3. Die durch Beleuchtung einer Alkalimetallkathode mit beliebigen Lichtquellen bewirkten Änderungen des Widerstandes einer Vacuumzelle lassen sich galvanometrisch messen.

Wolfenbüttel, April 1892.

VIII. **Electromotorische Kräfte zwischen verschiedenen gekrümmten Quecksilberelectroden in einer Quecksilbersalzlösung; von Th. Des Coudres.**

---

Membranen wie Pergamentpapier sind durchlässig für Electrolyte, undurchlässig für makroskopische Quecksilbermassen. Ebenso wirken genügend feine Glascapillaren. Es hat daher einen Sinn in der Sprache der alten Contacttheorie zu fragen: ist der hydrostatische Druck von Einfluss auf die Stellung des Quecksilbers in der Volta'schen Spannungsreihe? Lässt sich aus verschieden stark comprimirtem Quecksilber und aus Quecksilbersalzlösung ein (von der Concentrationspolarisation abgesehen) constantes galvanisches Element zusammensetzen? Unabhängig von jeder speciellen Theorie über electrische Vorgänge können wir auf Grund des Satzes von der Erhaltung der Energie nicht nur mit ja antworten, sondern die electromotorische Kraft in Rede stehenden Elementes auch numerisch voraus berechnen.

§ 1.

In der umstehenden Figur ist das Quecksilber stark, die Quecksilbersalzlösung schwach schraffirt. Alle Wandungen bestehen aus Glas, die Oeffnung bei *a* sei capillar; die Platindrähte *r* und *s* seien isolirt zum Quecksilber geführt. Um *q g* Quecksilber von *B* nach *A* zu transportiren ist unter Einführung der Gravitationsconstanten *g* die Arbeit

$$(1) \quad q \cdot g \cdot h$$

erforderlich, mag man die Quecksilbermenge um die Höhe *h* nach *a* hinaufheben oder sie bei *a* hineinpressen. Für *h* =  $10^6 : g \cdot 13,6$  cm hat diese Arbeit den Werth

$$(2) \quad \frac{q}{13,6} \cdot 10^6 \text{ Erg.}$$

Beim Uebergange eines Coulomb's Electricität zwischen *A* und *B* in der einen oder andern Richtung werden zu gleicher

Zeit 0,001037 g Quecksilber in Richtung des positiven Stromes mitgeführt, beziehungsweise 0,002074 g, je nachdem der Electrolyt ein Oxyd- oder ein Oxydulsalz des Quecksilbers ist. Die durch den Uebergang eines Coulomb's von *B* nach *A* geleistete electrische Arbeit beträgt aber

$$(3) \quad E_{ab} \cdot 10^7 \text{ Erg}$$

wenn  $E_{ab}$  die in Volt gemessene Potentialdifferenz zwischen *b* und *a* bedeutet.

Wir haben die mechanische und die electrische Arbeit gleich zu setzen und erhalten für  $q = 0,002074$  (d. h. für den Fall eines Oxydulsalzes)

$$(4) \quad E_{ab} \text{ pro Megadyne} = \frac{0,002074}{13,5956(1 - \beta t)} \text{ Volt}$$

$\beta$  ist der Ausdehnungscoefficient des Quecksilbers,  $t$  sind die Celsius-thermometergrade, 13,5956 die Dichte des Quecksilber bei 0°.

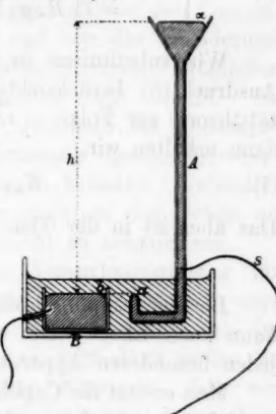
Für Zimmertemperatur beträgt die electromotorische Kraft pro Atmosphäre Druckunterschied also etwa 15,3 Mikrovolt.

### § 2.

Zum selben Resultate führt uns in anschaulicherer Weise Nernst's Hypothese von der electromotorischen Wirksamkeit der Ionen.<sup>1)</sup> Ihr zu Folge ist die Potentialdifferenz zwischen Flüssigkeit und Metall an umkehrbaren Electroden durch Größen charakterisiert, die Nernst wegen ihrer vielseitigen Analogie mit der Spannkraft gesättigter Dämpfe „electrolytische Lösungstensionen“ genannt hat. Können auf diese Tensionen auch die Thomson'schen Betrachtungen über die Abhängigkeit der Spannung gesättigten Dampfes von der Flüssigkeitsoberfläche angewandt werden? In der That, ist speciell die Schlussweise, durch welche R. v. Helmholtz<sup>2)</sup> zur Formel

1) Nernst, Ztschr. f. phys. Chemie 4. p. 129—181. 1889.

2) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. 27. p. 522—525. 1886.



$$(5) \quad \log \frac{p(r_a)}{p(r_b)} = \frac{2T}{R \cdot s \cdot \vartheta} \left( \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} \right)$$

gelangt ist, ebenso zulässig wenn  $p(r_a)$  und  $p(r_b)$  als Lösungstensionen zweier Quecksilberelectroden von den mittleren Krümmungen  $1/r_a$  und  $1/r_b$  gedeutet werden.  $R$  ist die Gas-constante ( $P \cdot V / \vartheta$ ),  $T$  der Capillaritätscoefficient (die Oberflächenspannung pro Krümmungseinheit in absolutem Maass),  $s$  das specifische Gewicht,  $\vartheta$  die absolute Temperatur des Quecksilbers.

Für  $E_{ab}$  aber gibt uns Nernst's Theorie:

$$(6) \quad \begin{cases} E_{ab} = 0,0486 \vartheta \log \frac{p_a}{p_b} \text{ Volt} \\ = (\frac{1}{4} R \cdot g \cdot 10 \cdot q \cdot 10^{-8}) \vartheta \log \frac{p(r_a)}{p(r_b)} \text{ Volt.} \end{cases}$$

Wir substituiren in dieser Gleichung für  $\log p_a/p_b$  den Ausdruck (5), berücksichtigen, dass  $1/r_a - 1/r_b$  der Capillaritätstheorie zur Folge  $= sh/T$  ist und setzen wieder  $h = 10^6/gs$  dann erhalten wir

$$(7) \quad E_{ab} = \frac{q \cdot 10^{-1}}{s} \text{ Volt}$$

Das aber ist in der That die Relation (4).

### § 3.

Bei der Empfindlichkeit der heutigen Spiegelgalvanometer kann unser Effect schon mit ganz geringen Drucken und ohne jeden besonderen Apparat qualitativ nachgewiesen werden.

Man ersetzt die Capillare eines mit Manometer und Druckvorrichtung versehenen Lippmann'schen Electrometers gewöhnlicher Form durch eine Pergamentpapiermembran. Zu einer Befestigung, welche den Druck aushält, eignet sich Siegel-lack. Sicherheitshalber kann man das Papier vorher mit destillirtem Wasser auskochen sowie mit der  $Hg NO_3$ -lösung, welche nachher als Electrolyt für die Versuche dienen soll.

Entsprachen der electromotorischen Kraft von 0,031 Volt 38 Scalentheile Galvanometerausschlag, so wurden in einer regelmässig verlaufenden Versuchsreihe z. B. bei den

Drucken 36 40 42 46 52 113 cm  
die Ausschläge 2,8 3,6 3,6 4,0 5,0 7,8 Scalentheile erhalten  
während 2,7 3,0 3,2 3,5 4,0 8,7 die berechneten

Werthe sind. Die Druckänderungen wirkten also hier in der vorausgesetzten Weise.

Für höhere Drucke schien das Experiment allerdings immer ausgesprochener electromotorische Kräfte zu liefern, welche kleiner waren, als der Formel (4) entsprechen würde. Aber einerseits konnten mit den beschriebenen einfachen Zurüstungen absolute Zahlenwerthe von genügender Constanz und Zuverlässigkeit überhaupt nicht erhalten werden. Besonders die Temperaturänderungen des Quecksilbers bei plötzlicher Compression und Dilatation mochten störend wirken, ebenso die Durchbiegung der Membran. Zum Andern bedarf auch die Theorie noch der Ergänzung bevor ihre genauere quantitative Prüfung an der Erfahrung Erfolg verspricht. Der Einfachheit der Darstellung halber sahen wir ja ganz ab von den Concentrationsänderungen im Electrolyten und von der Wanderung des negativen Ions beim Fliessen eines Stromes. Möglicher Weise ist diese Vernachlässigung jedoch nicht erlaubt. Es könnten sich ja auch die  $\text{NO}_3^-$ -Ionen innerhalb des Molecularwirkungsbereiches verschieden gekrümmter Quecksilberoberflächen unter verschiedenen Bedingungen befinden. Ueberdies würde bei Quecksilbernitratlösungen noch auf den Gehalt an freier Salpetersäure ( $\text{H}^+$  Ionen) Rücksicht zu nehmen sein.

Spielen bei der beschriebenen Versuchsanordnung für das zu Stande kommen eines asymptotisch constant werdenden galvanischen Stromes die Diffusionsvorgänge im Electrolyten eine wesentliche Rolle, so tritt dazu weiter die Diffusion des Zinks in's Innere der Electrode, falls wir unsern Apparat mit Zinkamalgam und Zinkvitriol beschicken. Die Arbeiten von Pellat<sup>1)</sup> und Paschen<sup>2)</sup> über tropfende Amalgame deuten darauf hin, dass hier in der That recht verwickelte Verhältnisse obwalten müssen.

#### § 4.

So lange exacte Messungsresultate in genügend grossem Druckintervalle und mit verschiedenen Electrolyten noch nicht vorliegen, so lange empfiehlt es sich theoretische Betrachtungen principieller Natur zurückhalten. Darauf dagegen liesse

1) Pellat, Compt. rend. **108**. p. 607. 1889.

2) Paschen, Wied. Ann. **41**. p. 186. 1890 u. **43**. p. 568. 1891.

sich vielleicht noch hinweisen, dass der Strom beim Verbinden der Drähte  $r$  und  $s$  zugleich aufgefasst werden kann als ein indirekter experimenteller Nachweis der electromotorischen Kräfte, welche im Innern eines Electrolyten durch die Schwere geweckt werden.

Schon vor sechzehn Jahren hat Colley<sup>1)</sup> diese Potentialdifferenz theoretisch erschlossen und experimentell demonstriert.<sup>2)</sup>

Wir denken uns das ganze Schema der Figur, d. h. die Quecksilbermassen  $A$  und  $B$  vollständig unter  $Hg NO_3$ -Lösung gesetzt, dann kann zwischen  $a$  und  $\alpha$  kein dauernder Strom bestehen. Es wäre das ein perpetuum mobile. Zwischen  $r$  und  $s$  aber herrscht eine nicht compensirte Potentialdifferenz, also muss auch bei beliebiger Verbindung von  $\alpha$  und  $b$  durch einen Leiter erster Classe ein Strom circuliren, unterhalten durch die Arbeit, welche das von  $\alpha$  nach  $b$  in Ionenform „fallende“ Quecksilber lässt.

Auch hier versagt die Lösungstensionshypothese nicht. Ja, Nernst führt die Gravitation selbst auf in seiner Liste der Kräfte, welche eine Verschiebung der Ionen in ihrem Lösungsmittel hervorbringen.<sup>3)</sup> Quecksilbermengen, zwischen denen im leeren Raum bei allenthalben konstanter Temperatur-Destillation in der einen oder anderen Richtung stattfinden würde, haben in einer Quecksilbersalzlösung verschiedenes Potential. Zwischen zwei Flüssigkeitsoberflächen von gleicher Temperatur findet aber immer Destillation statt, solange nicht

$$(8) \quad \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} = \frac{s \cdot h}{T}$$

das heisst, solange nicht die Differenz ihrer mittleren Krümmungen gleich ist dem Producte von Flüssigkeitsdichte und Verticalabstand der Oberflächen dividirt durch die Capillaritätsconstante.

Leipzig, Physikalisches Institut, April 1892.

1) Colley, Pogg. Ann. 157. p. 370. 1876.

2) Dass die Versuche nicht nach jeder Richtung hin befriedigend ausfallen konnten, lag an den Schwierigkeiten, welche die Verwendung fester (Silber-)Electroden mit sich brachte; außerdem aber glaubte Colley mit einem primären Strome ( $J$ ) arbeiten zu müssen (er probirte es sogar mit Wechselströmen), während die gesuchte elektromotorische Kraft doch auch nach seinen eigenen Rechnungen für  $J=0$  ebenso gut vorhanden ist.

3) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chemie 2. p. 636. 1888.

## IX. Ueber die Verwendung des Manganin zu Widerstandsrollen; von Milthaler.

Bei Gelegenheit der Anfertigung von Widerstandskästen aus Manganin, einer Legirung von Kupfer (83 Proc.), Nickel (4 Proc.) und Mangan (13 Proc.)<sup>1)</sup> mit hohem specifischen Widerstand und sehr kleinem, negativen Temperaturcoefficienten, untersuchte ich die physikalischen Eigenschaften dieses neuen Materials genauer, insbesondere sein Verhalten gegenüber regelmässig abwechselnden Erhitzungen und Abkühlungen; ich will im Folgenden kurz hierüber berichten.

Aus Manganindraht von 0,50 mm und 0,25 mm Durchmesser war eine Anzahl Rollen gewickelt, deren Widerstand zwischen 5 S.E und 30 S.E schwankte. Nach einigen orientirenden Vorversuchen wurde ein Theil dieser Rollen  $1\frac{1}{2}$  stündigen Erhitzungen auf  $100^{\circ}$ , ein anderer  $2\frac{1}{2}$  stündigen von etwa  $130^{\circ}$  ausgesetzt. Die Erhitzungen auf  $100^{\circ}$  geschahen in einem Dampfapparat mit doppelter Wandung, wie er zur Bestimmung des Siedepunktes von Thermometern benutzt wird; die Rolle war dabei in eine Glasröhre eingeschlossen. Der Widerstand derselben wurde vor der Erhitzung bei Zimmer-temperatur und dann während der Erhitzung bestimmt, sobald er constant geworden, was meist schon nach einer Stunde eintrat; nach  $1\frac{1}{2}$  stündiger Erhitzung wurde die Rolle aus dem Dampfapparat genommen und kühlte langsam ab. Es wurden gewöhnlich am Tage zwei Erhitzungen vorgenommen, jedoch wurden auch zwischen einzelnen Erhitzungen längere Pausen gelassen, um den Einfluss derselben zu studiren. Die Erhitzungen auf die höhere Temperatur geschahen in einem Luftbade; sie fanden täglich nur einmal statt,  $2\frac{1}{2}$  Stunden lang, und es wurde nur der Widerstand der abgekühlten Rolle gemessen. Da das Luftbad mit keinem Thermostaten verbunden war, so schwankte die Temperatur in den Grenzen

1) Feussner, Electrotechnische Zeitschrift, Band XIII. S. 99 (1892).

von 5°; im Mittel betrug sie, mit wenigen Ausnahmen (vgl. Tabelle III, 5., 13. und 14. Erhitzung) 130°.

Zur Widerstandsbestimmung diente ein Differentialgalvanometer nach Wiedemann mit Siemens'schem Glockenmagneten. Da der Widerstand des Galvanometers verhältnissmässig klein war, so wurde einerseits der zu untersuchende Draht und die eine Galvanometerrolle hintereinander geschaltet, und andererseits der Widerstandskasten und die andere Galvanometerrolle. Zur genauen Abgleichung fand die Verzweigung auf einer Messbrücke mit 1 mm dickem Neusilberdraht statt, sodass 1 mm Verschiebung einer Aenderung des Widerstandes um 0,0004 S.E entsprach. Das Differentialgalvanometer wurde vorher durch eine Hilfswindung genau auf gleiche Wirkung und vor jeder Beobachtung auf gleichen Widerstand eingestellt. Das Auftreten thermoelectrischer Kräfte konnte leicht dadurch festgestellt werden, dass der Strom erst in einer Richtung und unmittelbar darauf in der entgegengesetzten durch das Galvanometer geschickt wurde; sie blieben während des Verlaufes der ganzen Untersuchung verschwindend klein. Als Stromquelle dienten, da bei dieser Methode der Strom immer nur ganz kurze Zeit geschlossen zu werden braucht, drei Gassner'sche Trockenelemente, wodurch die Beobachtungen sehr bequem wurden. Die Genauigkeit der einzelnen Messung beträgt 1/40000, d. h. die Zahlen der Tabelle I und III sind bis auf 3 Einheiten, die der Tabelle II bis auf 5 Einheiten der 4. Decimale genau. Anfänglich wurde zur Widerstandsabgleichung ein Kasten von Hartmann und Braun mit Neusilberrollen benutzt, dessen Temperaturcoefficient durch einige Versuchsreihen zu + 0.00080 gefunden war; außerdem wurde der benutzte Widerstandskasten, um etwaige Veränderungen festzustellen, von Zeit zu Zeit mit einigen Manganinrollen verglichen, die zu den Vorversuchen gedient hatten und durch eine grosse Reihe von Erhitzungen unveränderlich gemacht worden waren. In den während der Monate Juli, August, September 1891 angestellten Beobachtungsreihen, von denen eine in der Tabelle I enthalten ist, blieb der Kasten vollkommen unverändert, zumal da in dem nach Norden gelegenen Arbeitszimmer während dieser Zeit eine ziemlich constante Temperatur herrschte, aber im October zeigte er plötzlich grosse

Unregelmässigkeiten: es wurde nämlich schwierig, die Galvanometeradel auf Null zu bringen. Wenn man den Nullpunkt gefunden zu haben schien, und dann den Strom auf kurze Zeit schloss, fing die Galvanometeradel an, sich unregelmässig zu bewegen, bald nach der einen Seite und bald nach der andern auszuschlagen, und diese Unregelmässigkeiten wurden um so stärker, je länger der Strom hindurchging. Anfangs wurden thermoelectriche Störungen vermutet, genauere Untersuchungen deckten aber eine andere Ursache auf: die Rollen des benutzten Widerstandskastens waren nämlich nicht paraffiniert und es hatte sich wahrscheinlich auf der Seidenumspinnung eine Flüssigkeitsschicht niedergeschlagen; diese wirkte nun genau so, wie eine als Nebenschluss geschaltete electrolytische Zelle. Wenn Strom hindurchging, wurde die Zelle polarisiert und dadurch der Widerstand scheinbar vergrössert. Diese Störung konnte dadurch, dass der Kasten erwärmt, z. B. in die Sonne gesetzt wurde, beseitigt werden, stand er dann aber einige Zeit wieder im Beobachtungsraum, so traten dieselben Unregelmässigkeiten auf. Das Interesse, das diese für mich neue Erscheinung mir einflösste, bewog mich, ausser den sämmtlichen Rollen des Widerstandskastens, auch noch andere im Institut vorhandene Rollen z. B. von Inductionsapparaten, Telephonen u. s. w. nach dieser Richtung hin zu untersuchen: ich fand sie fast alle polarisirbar und besonders stark trat diese Eigenschaft bei einigen Rollen von kleinem Widerstande hervor. Geschieht die Widerstandsbestimmung wie hier, nach einer Nullmethode, so bleiben die Unregelmässigkeiten, da ja der Strom immer nur sehr kurze Zeit geschlossen wird, leicht unbemerkt, und die Bestimmungen können dadurch sehr fehlerhaft werden; bei einigen Rollen betrug die durch Polarisation entstandene scheinbare Vergrösserung des Widerstandes 10 Proc. des wahren Werthes. Diese Thatsachen sind, wie ich nach Abschluss meiner hierauf bezüglichen Untersuchungen fand, schon von Mendenhall<sup>1)</sup> beobachtet und von B. Thomas<sup>2)</sup> bestätigt. Um nun diese Fehlerquellen zu vermeiden, nahm ich statt des Hartmann'- und Braun'schen Kastens, einen

1) Mendenhall, Telegraphic Journal and Electrical Review. 19. p. 326 (1886).

2) B. Thomas, Electrotechnische Zeitschrift. 8. p. 202 (1887).

von Siemens, dessen Rollen paraffiniert waren. Hier trat aber jetzt eine andere Schwierigkeit auf: die in dem Beobachtungszimmer stattfindenden Temperaturschwankungen von etwa  $6^{\circ}$  verhinderten, dieselbe Genauigkeit wie im Sommer zu erreichen; es konnte nur eine Genauigkeit von  $1/2000$ , also nur  $1/20$  der früheren erzielt werden. Als dann das Zimmer, in dem die Beobachtungen stattfanden, Tag und Nacht geheizt und dadurch die Temperaturschwankung auf die Hälfte, etwa  $3^{\circ}$  reducirt wurde, stieg die Genauigkeit auf etwa  $1/4000$ . Eine grössere Genauigkeit war, trotzdem der Widerstandskästen mit einer dicken, wärmeisolirenden Umhüllung versehen, und trotzdem die Temperatur in demselben bis auf  $1/100^{\circ}$  abgelesen wurde, nicht zu erlangen. Dass wirklich nur die Temperaturschwankungen die Ursache dieser Misserfolge waren, ging daraus hervor, dass wenn man Widerstandsbestimmungen ein und derselben Rolle, die zu derselben Zeit an verschiedenen Tagen gemacht waren, miteinander verglich, die Abweichungen viel geringer waren, als wenn man solche von verschiedenen Zeiten zusammenstellte. Inzwischen waren die Widerstandskästen aus Manganindraht fertig gestellt, wobei die gemachten Erfahrungen verworfen wurden: der Manganindraht war 15 mal einer mehrstündigen Erhitzung von etwa  $120^{\circ}$  ausgesetzt und die Rollen waren sorgfältig paraffiniert. Die neuen Kästen bestanden aus 10 Rollen zu  $1/10$  S.E., 10 zu 1 S.E., 10 zu 10 S.E., 10 zu 100 S.E. und 10 Rollen zu 1000 S.E.: durch diese Anordnung wird die Aufstellung einer Correctionstafel sehr erleichtert, denn man hat nur die einzelnen Einheiten unter sich, und dann ihre Summe mit einer der nächst höheren Einheiten zu vergleichen.

Diese corrigirten Manganinwiderstandskästen wurden nun zu neuen Beobachtungsreihen — zwei davon sind in Tabelle II und III enthalten — benutzt. Es zeigte sich, dass trotz der noch immer vorhandenen Temperaturschwankungen dieselbe Genauigkeit wie früher im Sommer erreicht wurde und zwar mit noch geringerer Mühe, da es nicht nöthig war, die Temperatur des Kastens auf  $1/100^{\circ}$ , sondern nur auf  $1/10^{\circ}$  genau zu bestimmen. Aus den vorliegenden Beobachtungsreihen habe ich drei ausgewählt:

Tabelle I enthält die Ergebnisse einer 50 maligen  $1\frac{1}{2}$  stün-

digen Erhitzung eines 0,5 mm dicken Drahtes auf 100°, Tabelle II die einer 30 maligen  $1\frac{1}{2}$  stündigen Erhitzung eines nur 0,25 mm dicken Drahtes auf 100° und endlich Tabelle III die 20 malige  $2\frac{1}{2}$  stündige Erhitzung eines 0,5 mm dicken Drahtes auf etwa 130°.

Die Widerstände bei Zimmertemperatur sind auf 20°, die bei Erhitzung im Dampfapparat erhaltenen auf 100° reducirt worden.

Zur Berechnung des wahren Temperaturcoefficienten muss man die letzten Werthe der Tabelle benutzen, wo der Widerstand vor und nach einer Erhitzung sich nur sehr wenig verändert hat, auf diese Weise ergibt sich der Temperaturcoefficient zwischen 20° und 100° für den Draht I zu — 0,04220, für Draht II zu — 0,04212. Man erhält jedoch auch aus den früheren Werthen nur wenig von dem wahren abweichende Coefficienten, wenn man aus zwei aufeinander folgenden Widerständen bei 20° das Mittel nimmt, und diesen Werth als zugehörig zu dem dazwischenliegenden Widerstand bei 100° ansieht.

Tabelle I.  
Draht I vom Durchmesser 0,50 mm.

Datum	$W_{20}$ in S. E.	Differenz	Zahl der Erhitzung	$W_{100}$ in S. E.	Differenz
6. VII. 91	12,5927	0,0435	1.	12,5278	0,0089
7. "	5492	69	2.	5189	46
7. "	5423	45	3.	5143	37
8. "	5378	35	4.	5107	32
8. "	5343	41	5.	5075	31
9. "	5302	32	6.	5044	25
9. "	5270	15	7.	5019	5
10. "	5255	18	8.	5014	22
10. "	5237	17	9.	4992	13
11. "	5220	13	10.	4979	14
11. "	5207	13	11.	4965	14
12. "	5194	11	12.	4951	16
13. "	5183	19	13.	4935	18
13. "	5164	17	14.	4917	1
14. "	5147	2	15.	4916	9
14. "	5145	16	16.	4907	17
15. "	5129	15	17.	4890	19
15. "	5114	9	18.	4871	15
16. "	5105	18	19.	4856	2
17. "	5087	5	20.	4854	9
17. "	5082	10	21.	4835	2
18. "	5072	1	22.	4833	1

Datum	$W_{20}$ in S. E.	Differenz	Zahl der Erhitzung	$W_{100}$ in S. E.	Differenz
27. VII. 91	12,5071	0,0401	23.	12,4832	0,0001
27. "	5054	17	24.	4817	15
28. "	5049	5	25.	4817	0
28. "	5037	12	26.	4805	12
29. "	5031	6	27.	4801	4
29. "	5022	9	28.	4789	12
30. "	5016	6	29.	4786	3
31. VIII. 91	5015	1	30.	4779	7
31.	5002	13	31.	4769	10
1. IX. 91	4985	17	32.	4769	0
3. "	4985	0	33.	4760	9
3. "	4981	4	34.	4751	9
4. "	4977	4	35.	4744	7
4. "	4970	7	36.	4737	7
5. "	4957	13	37.	4730	8
5. "	4954	3	38.	4722	2
6. "	4949	5	39.	4720	4
6. "	4946	3	40.	4716	8
7. "	4937	9	41.	4708	3
7. "	4937	0	42.	4705	0
8. "	4937	0	43.	4705	8
8. "	4924	13	44.	4697	4
9. "	4919	5	45.	4693	6
9. "	4914	5	46.	4687	3
10. "	4901	13	47.	4684	5
10. "	4900	1	48.	4679	10
11. "	4890	10	49.	4669	2
11. "	4890	0	50.	4667	
12. "	4881	9			

Tabelle II.  
Draht II vom Durchmesser 0,25 mm.

Datum	$W_{20}$ in S. E.	Differenz	Zahl der Erhitzung	$W_{100}$ in S. E.	Differenz
2. II. 92	21,4604	0,0702	1.	21,3548	0,0212
3. "	3902	223	2.	3336	136
3. "	3679	120	3.	3200	92
4. "	3559	86	4.	3108	76
4. "	3473	81	5.	3032	55
5. "	3392	51	6.	2977	52
6. "	3341	57	7.	2925	45
8. "	3284	51	8.	2880	40
8. "	3233	35	9.	2840	43
9. "	3198	42	10.	2797	26
9. "	3156	10	11.	2771	16
10. "	3146	40	12.	2755	34
10. "	3106	25	13.	2721	20
11. "	3081	18	14.	2701	27

Datum	$W_{20}$ in S. E.	Differenz	Zahl der Erhitzung	$W_{100}$ in S. E.	Differenz
12. II. 92	21,3063	0,0018	15.	21,2674	0,0027
12. "	3031	32	16.	2657	17
13. "	3012	19	17.	2637	20
13. "	2990	22	18.	2619	18
14. "	2973	17	19.	2596	23
14. "	2946	27	20.	2574	22
15. "	2926	20	21.	2555	19
15. "	2906	11	22.	2539	16
16. "	2895	31	23.	2524	15
16. "	2864	4	24.	2499	25
17. "	2860	27	25.	2495	4
17. "	2833	12	26.	2473	22
18. "	2821	18	27.	2460	13
11. III. 92	2803	15	28.	2431	29
11. "	2788	16	29.	2414	17
12. "	2772	10	30.	2406	8
12. "	2762				

Tabelle III.  
Draht III vom Durchmesser 0,50 mm.

Datum	Zahl	Höhe	$W_{20}$ in S. E.	Differenz
		der Erhitzung		
20. II. 92			11,7019	
20. "	1.	180°	6198	0,0821
21. "	2.	180°	6085	113
22. "	3.	180°	5960	125
23. "	4.	180°	5906	54
24. "	5.	140°	5755	151
25. "	6.	180°	5725	30
26. "	7.	180°	5704	21
27. "	8.	180°	5674	30
28. "	9.	180°	5654	20
29. "	10.	180°	5627	27
1. III. 92	11.	180°	5602	25
2. "	12.	180°	5575	27
3. "	13.	185°	5530	45
4. "	14.	160° { sehr schwankend	5407	123
5. "	15.	180°	5389	18
6. "	16.	180°	5377	12
7. "	17.	180°	5347	30
8. "	18.	180°	5339	8
9. "	19.	180°	5323	16
10. "	20.	180°	5311	12

Aus den Tabellen folgt, dass regelmässig wiederholte Erhitzungen die Abnahme des Widerstandes einer Manganinrolle

bewirken. Diese Widerstandsänderung kann nun verschiedene Ursachen haben: erstens ist der Draht durch das Ziehen und Wickeln in einen Zwangszustand versetzt, der eine Erhöhung des Widerstandes bewirkt und dieser Zwangszustand wird durch die Erhitzung aufgehoben. Zweitens können durch die regelmässigen Erwärmungen in der ganzen Masse des Drahtes molecularare Umlagerungen entstehen und drittens endlich kann die Oberfläche durch die Erhitzungen chemisch verändert z. B. oxydiert<sup>1)</sup> werden. Was den ersten Punkt betrifft, so werden die grossen Veränderungen, die bei allen Drähten nach den ersten Erhitzungen eintreten, aller Wahrscheinlichkeit nach hervorgerufen von dem Aufhören des durch die mechanische Behandlung des Drahtes hervorgerufenen Spannungszustandes. Die weiteren kleinen, allmählich abnehmenden Veränderungen röhren, glaube ich, zum allergrössten Teil von moleculararen Umlagerungen, und zum kleinsten, wenn überhaupt, von einer chemischen Aenderung der Oberfläche her. Für diese Ansicht sprechen folgende Gründe: würde die Oberflächenschicht chemisch verändert, so müsste bei gleichbleibenden äusseren Umständen die Dicke der Schicht bei Drähten von verschiedenem Durchmesser die gleiche bleiben und deshalb bei Drähten von kleinem Durchmesser die Veränderungen bedeutender sein, als bei solchen mit grösserem Durchmesser, weil bei den ersten die veränderte Schicht einen relativ grösseren Theil des ganzen Drahtes beträgt, als bei den letzteren. Bei dem Draht I vom Durchmesser 0,50 mm beträgt die Gesammtänderung 0,84 Proc. des ganzen Werthes, bei dem 0,25 mm dicken Draht II ebenfalls nur 0,86 Proc., es ist also kein Unterschied erkennbar. Bei Draht III beträgt die Veränderung allerdings 1,48 Proc.; dieselbe ist aber der höheren Erhitzung zuzuschreiben. Das Aussehen des erhitzten Drahtes ist ein wenig dunkler, als das des neuen Drahtes, aber dieses Dunklerwerden tritt schon ein beim Liegen an der Luft in gewöhnlicher Zimmertemperatur, und diese Veränderung ist lange nicht so bedeutend, wie der Unterschied zwischen einem frischen und einem alten Kupferdraht. Ferner wird die obige Ansicht unterstützt durch den Umstand, dass nach längerer Ruhepause, — bei Draht I nach der 22.

1) Feussner, Electrotechnische Zeitschr. 13. p. 98. 1892.

und 29. Erhitzung, bei Draht II nach der 27. Erhitzung —, die durch das Erwärmen hervorgerufenen Veränderungen grösser oder wenigstens regelmässiger zu werden scheinen, was bei der Annahme einer chemischen Aenderung der Oberfläche schwer zu erklären sein würde. Das wichtigste, was aus diesen Beobachtungen folgt, ist die Thatsache, dass es möglich ist, durch regelmässige, zweckmässig ausgeführte Erhitzungen den Widerstand eines Manganindrahtes allmählich immer weniger empfindlich gegen Temperaturänderungen zu machen, so dass er schliesslich fast constant bleibt: bis auf etwa  $\frac{1}{20000}$  seines Werthes bei einer Temperaturschwankung von  $80^{\circ}$ . Diese allmähliche Abnahme des Widerstandes bildet eine vollkommene Analogie zu der von Pernet beobachteten Erhöhung des Nullpunktes von Thermometern und der von Strouhal und Barus<sup>1)</sup> festgestellten Abnahme der Inconstanz des permanenten Magnetismus von Magnetstäben nach mehrfachem Erwärmen; man könnte deshalb diese Methode, durch regelmässige Erhitzungen die Unveränderlichkeit des Widerstandes einer Rolle zu erzeugen, ein „künstliches Altern“ der Widerstandsrolle nennen.

Zum Schluss fasse ich die gewonnenen Resultate kurz zusammen: Bei Verwendung von Manganindraht zu Widerstandsrollen (und wahrscheinlich auch bei Draht aus jeder andern Legirung) ist folgendes zu beachten:

1. Die Rollen müssen, um constant zu werden, etwa 30 mal einige Stunden lang einer Temperatur, die den Siedepunkt wenig übersteigt, etwa  $110^{\circ}$ , ausgesetzt werden; dadurch wird alle Feuchtigkeit sicher ausgetrieben und zugleich Oxydation der Oberfläche möglichst vernieden. Ausserdem ist es zweckmässig, die Rollen am Tage nur einmal zu erhitzen, so dass die Behandlung derselben etwa einen Monat dauert.

2. Die Rollen müssen, um das Eindringen von Feuchtigkeit zu verhindern, sorgfältig paraffinirt werden.

Königsberg i. Pr., Experim.-physik. Inst., März 1892.

1) Strouhal u. Barus, Wied. Ann. **20**. p. 662. 1883.

**X. Beitrag zur Kenntniss der electricischen  
Oscillationen von sehr kurzer Schwingungsdauer;  
von A. Toepler.**

(Aus den Sitzungsber. der königl. preuss. Acad. d. Wiss. zu Berlin,  
mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Bei einer theilweisen Wiederholung der Hertz'schen Versuche über Ausbreitung electricischer Schwingungen im Raume wandte ich anstatt des für diesen Zweck bisher als unentbehrlich geltenden Ruhmkorff-Funkens den Entladungsstrom der kleinen zwanzigscheibigen Influenzmaschine an, welche ich vor etwa zehn Jahren zum Experimentiren mit grossen Leydener Batterien empfohlen habe.<sup>1)</sup> Es zeigte sich, dass mit dieser Maschine sehr rasche Schwingungen (bis etwa  $700 \cdot 10^6$  in der Secunde) erzielt werden können, wie sie in gleicher Stärke bis jetzt wohl kaum beobachtet sind. Dies erreichte ich einestheils, indem ich den Primärleitern (Erregern) den Strom durch schlecht leitende Flüssigkeitsfäden zuleitete, welche die störende Mitwirkung der metallenen Maschinentheile ausschalten, andernteils, indem ich sowohl bei den Primär- wie Secundärleitern günstige Formen anwandte. Die Primärleiter bestanden selbst bei den langsamten Schwingungen im wesentlichen aus je zwei nur durch die Funkenstrecke getrennten, cylindrischen Hohlstäben von 4 bis 15 cm Durchmesser; ihre günstige Wirkung beruht wohl nur darauf, dass fast die ganze Electricitätsbewegung in der Richtung der fortgepflanzten Schwingung verläuft. Bei den Secundärleitern wurde ebenfalls die günstige geradlinige Form gewählt; dieselben sind so einzurichten, dass die beiden getrennten metallischen Hälften, jede für sich, mit der Grundschwingung des Primärleiters in Resonanz stehen.

Als Beispiel der erzielten Wirkungen mag erwähnt sein, dass ich mit zwei kleinen Primärstäben von je 14 cm Länge Secundärfunkens in der grössten mir zu Gebote stehenden Ent-

1) Toepler, Sitzungsber. vom 11. December 1879. p. 970. Vgl. auch G. Wiedemann, Lehre von der Electricität, Bd. II. p. 226. 1883, sowie Müller-Pouillet-Pfaundler's Lehrbuch der Physik. 3. 1888—1890.

fernung (8 m) direct, d. h. ohne Hertz'schen Hohlspiegel beobachtete, während Hertz selbst<sup>1)</sup> mit Stäben ungefähr derselben Länge (13 cm) unter günstigen Umständen Secundärfunken nur in 1,5 m bis 2 m Entfernung erhielt. Zuweilen traten bei den kürzeren Wellenlängen so intensive Schwingungen auf, dass zwischen den zugewandten Enden der Secundärstäbe anstatt der Funken ein scheinbar continuirliches, selbst bei hellem Tage sichtbares, diffuses Licht, nach Art des Leuchtens der Geissler-Röhren zu Stande kam. An dieser Erscheinung ist ohne Zweifel die rasche Folge der Influenzmaschinenfunken betheiligt, deren bei dem betreffenden Experimente etwa 300 in der Secunde durch den Schlagraum gingen. Eine vergleichsweise benutzte Ruhmkorff-Spirale von 50 cm Länge mit Quecksilberunterbrechung zeigte die Erscheinung nicht; sie übertraf zwar in Verbindung mit grösseren Primärleitern, aber auch nur mit diesen, die Influenzmaschine hinsichtlich der Länge der Secundärfunken, hinsichtlich ihrer Häufigkeit überwog die Influenzmaschine. Nach Allem zweifle ich nicht, dass mit den von mir benutzten Hülfsmitteln unter günstigen Umständen in Entfernungen von 50 m bis 60 m Hertz'sche Secundärfunken beobachtet werden können.

Die äusseren Merkmale der oscillatorischen Funken sind bis jetzt nicht für alle Fälle richtig angegeben worden. Die in hohem Grade wirksamen Funken, welche meine Influenzmaschine liefert, sind weder laut knallend noch hell glänzend, ihr Licht ist sogar auffallend schwach und röthlich blau. Mit dem Ruhmkorff-Funken haben sie das gemein, dass sie gewissen störenden Einflüssen ebenso zugänglich oder fast noch zugänglicher sind, als dieser. Schwache Ströme trockener Luft, durch den Primärschlagraum gesandt, beeinträchtigen die oscillatorische Thätigkeit des Influenzmaschinenfunkens merklich; ein Strom von höchstens 45 m Geschwindigkeit bringt sie fast zum Erlöschen, indem der Funken ein weisses, stärker knallendes Fädchen wird. Derselbe Strom schädigte den Ruhmkorff-Funken wenig, jedoch gelang es, auch ihm die Oscilla-

1) Hertz, Ueber Strahlen electrischer Kraft. Wied. Ann. 36. p. 771. Ich muss ergänzend bemerken, dass Hrn. Hertz's Angabe sich auf einen kleinen Kreisresonator bezieht, der dann bekanntlich bei jener Untersuchung durch einen wirksameren, gradlinigen Leiter ersetzt wurde.

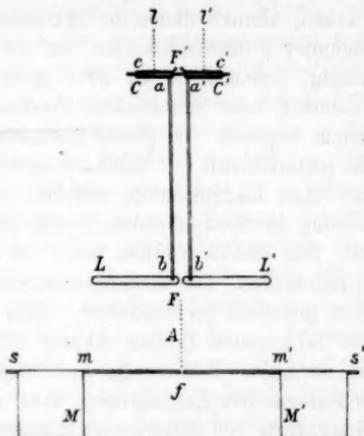
tionen zu nehmen, als ein mächtiger Strom trockenen Kohlensäuregases mit etwa 50 Atmosphären Druck durch den Schlagraum getrieben wurde. Die Primärfunken blieben, die Secundärfunken verkürzten sich bis zur Unsichtbarkeit. Blosse Anfüllung des Schlagraumes mit wenig bewegter Kohlensäure schadete nicht merklich. Bei sehr hoch gestimmten (kleinen) Erregern genügt das vorherige Anhauchen der kalten Electrodenflächen, um den nachher zwischen ihnen spielenden Funkenstrom der Maschine minutenlang oscillationslos zu machen. Auch der Funken meiner Inductionsspirale wird durch Anhauchen geschädigt. Der Einfluss der Reinheit der Electrodenflächen ist bekannt. Eine sehr bemerkenswerthe Eigenschaft des Influenzmaschinenfunkens ist die Thatsache, dass die Ausbildung der Oscillationen von der Drehgeschwindigkeit der Maschine abhängt, deren Scheiben gewöhnlich etwa 20 Rotationen in der Secunde vollführen. Als ich die Drehung so verlangsamte, dass der Strom etwa demjenigen einer einfachen Holtz'schen Maschine entsprach, waren die Funken nicht mehr oscillatorisch, obwohl für das blosse Auge eine Veränderung ihres Aussehens nicht zu bemerken war. Die Thatsache würde ganz unverständlich sein, wenn nicht beachtet wird, dass meine Maschine bei voller Thätigkeit in der Secunde etwa 30 qm stark geladener Glasfläche an den Spitzenkämmen vorüberführt.

Die vorher nur kurz erwähnten Eigenschaften der oscillatorischen Funken gedenke ich an anderer Stelle (Wied. Ann.) im Zusammenhange mit Spiegelbeobachtungen zu beschreiben. Hauptzweck der vorliegenden Mittheilung ist es, zu zeigen, dass man auch oscillatorische Funken erzielen kann, welche von den genannten störenden Eingriffen nicht merklich beeinflusst werden. Die Experimente, welche diese Möglichkeit darthatten, dürften auch insofern von Interesse sein, als sie eine Stütze für die Ansicht bilden, dass die Secundärwirkungen durch Resonanz zu Stande kommen.

Ich wurde zu den Versuchen durch die Erwägung geführt, dass es gelingen müsse, die electricalen Eigenschwingungen des Primärleiters anzuregen, indem man zwischen seinen zugewandten Enden die starken Funken eines Condensators überspringen lässt. Hierbei müssen sich die rascheren Schwingungen des Primärleiters den langsameren des Condens-

sators superponiren. Dass dies möglich sei, kann nach den Beobachtungen von Oettingen<sup>1)</sup> nicht bezweifelt werden. Nach Analogie der akustischen Resonanz ist weiter zu schliessen, dass ein auf den Erreger abgestimmter Secundärleiter von den beiden Schwingungen hauptsächlich nur die raschere aufnehmen wird. Es schien mir auch möglich, die metallische Verbindung mit dem Condensator so einzurichten, dass sie die Grundschwingung des Primärleiters nicht stört. Wie dieser Grundgedanke bei Experimenten mit mittlerer Wellenlänge verwirklicht wurde, ist aus der nebenstehenden schematischen Figur zu ersehen, bei deren Beschreibung ich zugleich die Dimensionen für einen bestimmten Fall angebe.

Der Strom der Influenzmaschine wird durch metallische Zuleiter  $l$  und  $l'$  auf die Collectorplatten eines kleinen Doppelcondensators geleitet. Die kreisförmigen Metallplatten des letzteren haben 18 cm Durchmesser; sie sind durch eine mit Paraffin überzogene Glasplatte (von nur 1,8 mm Dicke) getrennt.<sup>2)</sup> Die Collectorscheiben  $c$  und  $c'$  tragen an kurzen verstellbaren Ansätzen Entladerkugeln, welche die Funkenstrecke  $F$  einschliessen. Die gegenüberstehenden Condensatorscheiben  $C$  und  $C'$  sind durch Zwischenleiter  $a b$  und  $a' b'$  aus dickem Draht oder Messingrohr mit den Stäben  $LF$  und  $FL'$  des Erregers dicht neben dessen Funkenstrecke  $F$  verbunden. Die hohen Erregerstäbe sind 53 cm lang und 4 cm dick. Denselben gegenüber steht der aus zwei dünnern Hohlstäben (6 mm) gebildete Secundärleiter  $ss'$ , auf welchem zwei grossflächige Stanniol-



1) Oettingen, Ueber Interferenz oscillatorischer electrischer Entladungen. Wied. Ann. **34**. p. 570. 1888.

2) Seit Jahren schon lasse ich auch die Glasflächen der Influenzmaschinen mit Paraffin überziehen, was sich vorzüglich bewährt hat.

fahnen  $M$  und  $M'$  (40 cm im Quadrat) mit gut leitender Verbindung verschoben werden können. Der Secundärleiter ist auf die Schwingung des Erregers gut abgestimmt, wenn der durch die Funkenstrecke  $f$  halbierte Abstand  $m m'$  der halben Wellenlänge entspricht, in unserem Falle also etwas mehr als die Länge  $L L'$ , nämlich etwa 120 cm beträgt.<sup>1)</sup>

Werde nun der Vorrichtung über  $ll'$  continuirlich Electriität zugeführt und sei der Schlagraum der Funken bei  $F'$  (Condensatorfunken) erheblich grösser (8 mm bis 12 mm) als der Schlagraum bei  $F$  (1 mm bis 2 mm), so ladet sich zunächst der Doppelcondensator, indem die Influenzelectricitäten zweiter Art im letzteren Schlagraume eine Reihe schwacher, weisser Funken, ähnlich denen der Maassflasche, hervorrufen. Bei genügender Potentialdifferenz auf  $cc'$  erfolgt eine Gesammtentladung, erkenntlich an zwei gleichzeitig bei  $F'$  und  $F$  auftretenden, sehr lichtstarken Funken, worauf der Process von neuem beginnt. Bei dieser Entladung erhält der Erreger durch die plötzlich von  $CC'$  abfliessenden Influenzelectricitäten erster Art einen Ladungsstoss, welcher die obengemeinte, der Beobachtung im Secundärleiter leicht zugängliche Schwingung auslöst. Der starke Funken bei  $F$  ist der in betracht kommende Primärfunken. Die vorhergegangenen, schwachen Funken sind nicht merklich oscillatorisch. Man kann die Funkenfolge bei sehr langsamem Gange meiner Maschine bequem verfolgen; bei normaler Rotationsgeschwindigkeit erfolgten freilich der oscillatorischen Entladungen wohl etwa 100 in der Secunde. Hinsichtlich der superponirten Bewegungen lässt sich aus den Dimensionen schätzungsweise folgern, dass, falls die Zwischenleiter  $ab$  aus 1 mm dicken (umhüllten) Drähten von 120 cm Länge bestehen, auf eine Schwingung des Condensators deren mehr als 10 des Erregers stattfinden.

Man ziehe nun die Erregerstäbe soweit auseinander, dass bei  $F$  keine Funken springen können; dann erscheinen nur

---

1) Ein ähnlicher Secundärleiter kommt schon bei Joubert und Nerville vor, (vgl. Electrotech. Zeitschr. Jahrg. 1889. p. 489), von einer Beziehung zur Wellenlänge ist dabei aber nicht gesprochen, vielmehr wird die als „rechtwinkliger Resonator“ bezeichnete Vorrichtung unter Zuhilfenahme der Grösse der angehängten Zinnstreifen abgestimmt. Jene Beziehung hat selbstverständlich keine strenge Geltung.

bei  $F'$  zahlreiche aber schwächere Funken, da jetzt der Condensator nicht geladen wird. Stellt man bei dieser Anordnung den Secundärleiter zunächst in einer Entfernung von 1,5 m auf, betrachtet mit einer etwa zwölfmal vergrössernden, bei  $f$  angebrachten Lupe den mikrometrisch verstellbaren Zwischenraum der mit abgerundeten Enden einander ohne weiteres gegenüberstehenden Secundärleiterstäbe, so sieht man jetzt schon glänzende Fünkchen, aber von sehr geringer Länge. Diese entsprechen offenbar den Bewegungen, welche durch die stossweisen electrostatischen Veränderungen auf den isolirten Systemtheilen  $C$  bis  $L$  und  $C'$  bis  $L'$  veranlasst werden. Die Fünkchen verschwinden bei grösseren Abständen des Secundärleiters, können überhaupt nicht zu Irrthümern führen, weil der eben besprochene Process, der sie veranlasst, nicht mehr besteht, sobald bei  $F$  und  $F'$  gleichzeitig Entladung stattfindet.

Ganz anders gestaltet sich nun die Sache, wenn dieser Fall eintritt, wenn man also die Erregerstäbe einander so weit nähert, dass der Doppelfunken bei  $F$  und  $F'$  regelmässig übergeht. Sofort erscheinen im Schlagraume  $f$  bei viel grösserem Electrodenabstande (in unserem Falle bis zu 0,5 mm) die richtigen Secundärfunkens, welche schon durch ihr Aussehen einen völlig veränderten Charakter verrathen und den mit der Influenzmaschine direct erzeugten durchaus ähnlich sind. Bei grösserem Schlagraume  $f$  ist die Funkenfolge freilich bei beiden Anregungsweisen unregelmässig. Die längeren Funken sind meistens sehr lichtschwach, nur mit glänzenden Endpunkten versehen. Es empfiehlt sich daher, die Beobachtung bei gedämpftem Lichte anzustellen. Bei Verkleinerung des Schlagraumes  $f$  ist die Funkenfolge fast ganz regelmässig. Ich habe sie bequem bis auf 8 m Abstand des Secundärleiters vom Erreger beobachten können.

Dass diese Funken den Schwingungen auf den Stäben  $L L'$  entstammen, ist nicht schwer zu zeigen. Wurde der Funken  $F$  nach Entfernung der Erregerstäbe nur zwischen den Kugeln eines daselbst aufgestellten Funkenmikrometers übergeführt, wobei er seinen Charakter als Entladungsfunken des Doppelcondensators natürlich durchaus nicht ändert, so war in der Secundärfunkenstrecke nichts zu sehen. Wurden nun mit dem Funkenmikrometer die isolirten Erregerstäbe seitlich in Be-

rührung gebracht, so erschien sogleich wieder die volle Wirkung. Aber schon die Thatsache, dass auf die neue Erregungsweise diejenige Abstimmung des Secundärleiters passte, welche sich früher aus den Beobachtungen mit der Ruhmkorff-Spirale und der direct wirkenden Influenzmaschine experimentell ergeben hatte, scheint mir zu beweisen, dass es sich tatsächlich um Resonanz auf die Grundschwingung des Erregers handelt. Zur weiteren Bestätigung wurde ein Interferenzversuch im Raume (vor ebener Metallwand nach Hertz) ausgeführt; zunächst wurden vom Secundärleiter die für diesen Zweck störenden Metallfahnen entfernt, sodass er nur aus zwei Stäben bestand, von denen jedoch jeder etwa die Länge  $LL'$  (die halbe Wellenlänge) besitzen musste, um mit der vorherigen Anordnung die gleiche Abstimmung zu haben. Als eine ebene, dünne Zinkblechwand (von 2 m im Quadrat) dem Erreger gegenüber in der Entfernung von 4,2 m aufgestellt wurde, verschwanden dicht vor der Wand die Secundärfunken, ergaben 50 cm bis 70 cm vor der Wand ein deutliches Maximum (mit Schlagweiten bis zu 0,25 mm) und ein Minimum bei etwa 120 cm bis 140 cm Abstand. In ganz denselben Abständen von der Metallwand war vorher schon ein Maximum und ein Minimum bei direkter Erregung der Primärfunken durch die Influenzmaschine oder das Inductorium gefunden worden. Es bleibt also wohl kaum ein Zweifel, dass der Secundärleiter aus der im Primärfunken vorliegenden Gesamtbewegung die dem Erreger  $LL'$  eigenthümliche Grundschwingung durch Resonanz aussondert.

Der mit der Vorrichtung zu erzielende Erfolg ist von den Dimensionen der einzelnen Nebenbestandtheile mehr oder weniger abhängig. Die Mitwirkung der Zuleiter  $ll'$  und der metallischen Bestandtheile der Maschine scheint durch die Einschaltung des Condensators in der Hauptsache ausgeschaltet zu sein. Von merklichem Einflusse ist, wenn die Entladerkugeln bei  $F$  dicht an den Collectorplatten sitzen, hauptsächlich nur die Länge der Zwischenleiter  $ab$  und  $a'b'$ . Diese muss in unserem Falle 100 cm bis 120 cm betragen. Auch mit etwas grösseren Erregern desselben Durchmessers habe ich guten Erfolg gehabt, als ich die Zwischenleitung ungefähr nach der halben Wellenlänge bemaass. Der Durchmesser der

Leiter muss wesentlich kleiner sein als derjenige der Erregerstäbe. Ich habe Drähte von 1 mm und Röhren von 6 mm Durchmesser benutzt.

Als das hervortretende Merkmal der meines Wissens neuen Erregungsweise ist die Thatsache zu bezeichnen, dass ihre Wirksamkeit Störungen weit energischer widersteht, als selbst die Ruhmkorff-Entladung. Ich konnte weder durch Anhauchen, noch durch die stärksten Luftströme den oscillatorischen Charakter der Erregerfunken  $F$  auslöschen. Ferner hat die Erregungsweise den für manche Fälle geradezu entscheidenden Vorzug, dass die Electricitätszufuhr bei  $I$  und  $I'$  ohne gänzliches Versagen der Hertz'schen Wirkung beliebig langsam erfolgen kann. Hiermit ist das Haupthinderniss beseitigt, welches der Anstellung so wichtiger Experimente mit den einfachsten electrostatischen Hülfsmitteln bis jetzt im Wege stand. Ich habe mit der kleinsten in meinem Besitze befindlichen Influenzmaschine und ebenso gut mit einer gewöhnlichen Winter'schen Electrismaschine Hertz'sche Versuche in dem mir zu Gebote stehenden Raume ausführen können.

Dem Gesagten muss ich noch hinzufügen, dass die Dimensionen, welche ich bei der oben beschriebenen Leiterverbindung zu Grunde gelegt habe, gerade auf die Anwendung einfacher electromotorischer Hülfsmittel abzielen. Die Capacitäten sind nämlich so klein, dass selbst bei geringer Electricitätszufuhr noch hinreichend häufige Funken entstehen, um das Experimentiren lohnend zu machen. Hierbei erreicht die Intensität der Secundärwirkungen allerdings nicht diejenige Höhe, welche sich mit der vielplattigen Influenzmaschine oder mit der Inductionsspirale bei directer Verbindung mit dem Erreger erzielen lässt. Es war aber zu erwarten, dass die Condensatormethode auch nach dieser Seite alles Wünschenswerthe zu leisten vermag, und dass auch andere wirksame Einschaltungsweisen anwendbar sind. So habe ich z. B., um meine grössten Primärleiter (für etwa 3,9 m Wellenlänge) möglichst kräftig zu erregen, die Zuleiter  $I$  und  $I'$  zu den beiderseits isolirten Belegungen einer Leydener Batterie geführt und diese zugleich durch passende parallele Zwischenleiter unmittelbar mit den Erregerstäben verbunden. Einer der Zwischenleiter enthielt jedoch eine grosse Funkenstrecke als Ersatz für  $F'$  in unserem

früheren Schema. Auf diese Weise wurden mit meiner kleineren Influenzmaschine mindestens ebenso grosse Secundärschlagweiten erzwungen, als sie unter gleichen Umständen direct höchstens mit einer sehr grossen (60 plattigen) Maschine oder mit hoch beanspruchter Ruhmkorff-Spirale zu erzielen waren. Man findet übrigens bei Anwendung der Leydener Batterie, dass sehr bald eine Grenze erreicht ist, bei welcher die Capacitätsvermehrung keinen Vortheil gewährt. Zwei Erregerstäbe von 80 cm Länge und 15 cm Durchmesser inducirten in einem 6 m entfernten Secundärleiter Hertz'sche Funken bis zu 0,42 mm Schlagweite, ohne jegliche Verstärkung durch benachbarte Leiterflächen. Die Funkenlänge nimmt bei zunehmender Entfernung nicht mit deren Quadrat, sondern langsamer ab. An den raschesten Schwingungen habe ich die Methode bis jetzt noch nicht erprobt. Undenkbar wäre es nicht, dass die Erregung durch den Condensatorfunken, obgleich sie in Anwendung auf cylindrische Primärleiter von 1 m bis 2 m Gesamtlänge die wirksamste zu sein scheint, bei kleineren oder grösseren Leitern versagt; bei akustischen Anregungen kommt ja Aehnliches vor. Da die Ruhmkorff-Spirale bekanntlich für Condensatorversuche durchaus nicht das zweckmässigste Hülfsmittel ist, so kann sie auch für die in Rede stehende Anregungsweise wenigstens nicht ohne weiteres empfohlen werden.

Schliesslich will ich bemerken, dass, obwohl ich in der Mittheilung durchaus der Hertz'schen Anschauungsweise gefolgt bin, ich doch nicht verkenne, dass einzelne Thatsachen noch genauer geprüft werden müssen, bevor sich sicher behaupten lässt, dass sie im Sinne jener Anschauung erklärt werden können.

## XI. Zur Bestimmung des Selbstinductions-coefficenten einer Drahtrolle; von Ignaz Klemencic.

Die Bestimmung des Selbstinductionscoefficenten  $\Pi$  nach der Maxwell'schen Methode mit Hülfe der Wheatstone'schen Brücke geschieht bekanntlich nach der Formel<sup>1)</sup>

$$(1) \quad \Pi = S \frac{N}{n} \frac{\tau}{\pi} \frac{\alpha}{\varphi} e^{\frac{\lambda}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\pi}{\lambda}}$$

Darin ist  $S$  eine Function der vier Zweigwiderstände  $w_1 w_2 w_3 w_4$  der Brücke und des Galvanometerwiderstandes  $\varrho$ ,  $N$  und  $n$  sind die Ausschläge, welche ein und derselbe Strom im Brücken- resp. im Galvanometer des Batteriezweiges hervorbringt. Die Bedeutung von  $\alpha$ ,  $\varphi$ ,  $\tau$ ,  $\lambda$  ist leicht verständlich. Bestimmungen nach dieser Methode können bei gehöriger Sorgfalt mit grosser Genauigkeit durchgeführt werden; sie sind jedoch stets sehr mühsam und zeitraubend. Namentlich sind die Schwingungsdauer und der Widerstand des Galvanometers zwei Grössen, die die grösste Aufmerksamkeit erfordern. Ist das Galvanometer schwach gedämpft, dann lässt sich die Schwingungsdauer der Galvanometernadel allerdings gut bestimmen, dafür ist aber in diesem Falle das Compensiren und das Beobachten überhaupt sehr erschwert. Bei gut gedämpften Nadeln ist wieder die Auswerthung der Schwingungsdauer sehr unsicher. Galvanometer mit veränderlicher Dämpfung stehen jedoch selten zur Verfügung. Auch der Widerstand des Galvanometers kann ob des grossen Temperaturcoefficenten des Kupferdrahts nur nach jedesmaliger Ausmessung mit genügender Genauigkeit in die Rechnung eingeführt werden.

Man kann nun allerdings einen Theil dieser Schwierigkeiten umgehen wenn man die Constante des Brückengalvanometers,

1) Kohlrausch, Praktische Physik, 6. Aufl., S. 283.

$$A = \frac{Rr}{\pi} e^{-\frac{\lambda \arctg \frac{x}{\lambda}}{\pi}}$$

nach einer der in Kohlrausch (6. Aufl. S. 277) angeführten Methoden bestimmt.  $R$  bedeutet den Reductionsfactor des Galvanometers. Dann muss die Formel 1 lauten:

$$\Pi = S \frac{A}{r} \frac{a}{q}$$

worin  $r$  den Reductionsfactor des Galvanometers im Batteriekreise bezeichnet. Dabei bleibt noch immer der Widerstand des Galvanometers in der Formel. Von den meisten der hier gemachten Einwürfe ist scheinbar die ebenfalls von Maxwell angegebene Abänderung dieser Methode frei, bei welcher man sich nebst der Wheatstone'schen Brücke noch eines Condensators bedient. Allein so wie die Frage der Condensatoren überhaupt und die der Normalcondensatoren im besonderen jetzt steht, wird man bei jeder solchen Auswerthung des Inductions-Coefficienten auch die Capacität des Condensators bestimmen müssen und dann kehren wieder mehrere der früher erwähnten Schwierigkeiten zurück. Im Folgenden will ich einige Abänderungen beschreiben, welche in manchen speciellen Fällen gute Dienste leisten können. Eine Anwendung der Nullmethode, durch welche sich bekanntlich gerade das Condensatorverfahren auszeichnet, ist allerdings bei den unten angeführten Bestimmungsarten nicht möglich; allein ich glaube, dass man sich in Anbetracht vieler anderer bei solchen Bestimmungen vorkommender Fehlerquellen in den meisten Fällen auch mit dem Messen der ersten Ausschläge zufrieden stellen darf.

Bei allen unten beschriebenen Modificationen bildet die Wheatstone'sche Brücke die Grundlage des Verfahrens.

#### 1. Benutzung eines bifilar gewickelten Magnetinductors.

Hat man eine langgestreckte Drahtrolle (einen sogenannten Magnetinductor)<sup>1)</sup> mit bifilarer Wicklung, deren vier Enden frei sind, so schalte man sie neben die Inductionsrolle in denselben Brückenzweig und verbinde die Enden des Magnetinductors inductionsfrei. Wenn man nun compensirt und dann den Strom im Hauptkreise unterbricht, so bekommt man im

1) Kohlrausch, Practische Physik, 6. Aufl., p. 330.

Brückengalvanometer den Ausschlag  $\alpha$ , der vom Extrastrom in der Inductionsrolle herrührt, denn der Magnetinductor kann keinen bemerkenswerthen Extrastrom liefern. Es ist also

$$\frac{\pi i_1}{f(w)} = A\alpha$$

wo  $f(w)$  eine Function der Widerstände  $w_1, w_2, w_3, w_4, \varrho$  und  $A$  eine Galvanometerconstante bedeutet. Schaltet man jetzt bei fortbestehender Compensation in der Brücke den Magnetinductor auf Induction und führt nun den Magnet vom bekannten magnetischen Moment  $M$  in das Innere desselben ein, so bekommt man am Brückengalvanometer den Ausschlag  $\beta$ , wobei die Gleichung

$$\frac{4\pi n M}{f(w)} = A\beta$$

besteht.  $n$  ist die Anzahl der Windungen des Magnetinductors pro Längeneinheit. Daraus folgt

$$\pi = \frac{4\pi n M}{i_1} \frac{\alpha}{\beta}$$

Durch die Zusammenschaltung des Magnetinductors und der Inductionsrolle wird freilich der Widerstand vermehrt und dadurch die Empfindlichkeit herabgesetzt. In vielen Fällen kommt jedoch dies kaum in Betracht.

Während man nach diesem Verfahren den Selbstinductions-Coefficienten einer beliebig beschaffenen Rolle bestimmen kann, eignen sich die zwei nachfolgenden Abänderungen nur für etwas gestreckte Rollen, in deren Inneres man einen Magnet einführen kann.

## 2. Benutzung eines gewöhnlichen Magnetinductors.

Man vergleiche den Integralwerth der electromotorischen Kraft in den beiden Fällen, wo man den Magnet vom bekannten magnetischen Moment  $M$  in das Innere des Magnetinductors und in das Innere der Inductionsrolle einführt. Dies geschieht sehr leicht mit Hülfe des Brückengalvanometers. Hierbei muss man nur beachten, dass man den Magnet beim Einführen in die Inductionsrolle immer an dieselbe Stelle bringt. Bezeichnet  $edt$  den Integralwerth der electromotorischen Kraft in diesem letzten Falle, so ist

$$\int edt = \mu 4\pi n M$$

wo  $\mu$  ein constanter Factor ist. Nun schliesse man die Inductionsrolle in den Zweig der Wheatstone'schen Brücke allein ein und compensire. Bedeutet jetzt  $\alpha$  den der Erregung von  $\Pi i_1$  und  $\beta$  den der Erregung von *sedt* entsprechenden Ausschlag, so ist

$$\Pi = \frac{\mu 4 \pi n M}{i_1} \frac{\alpha}{\beta}$$

### 3. Benutzung eines Erdinductors.

Ein Erdinductor leistet dieselben Dienste wie der Magnetinductor sub 2. Man benötigt dann nur noch einen Magnet von passendem Moment, das aber nicht bekannt zu sein braucht.

Inducirt die Horizontalcomponente und ist  $F$  die Fläche des Erdinductors, so haben wir

$$\int edt = \mu 2 F H$$

wo  $\mu$  wieder leicht ermittelt werden kann und dementsprechend

$$\Pi = \frac{\mu 2 F H}{i_1} \frac{\alpha}{\beta}$$

$i_1$  muss nun in Theilen des Stromes  $J$  im Batteriezweige in absoluten Einheiten ausgedrückt werden. Berührt dieser Zweig die Brücke einerseits zwischen den Widerständen  $w_1$  und  $w_4$  und andererseits zwischen  $w_2$  und  $w_3$ , so ist bekanntlich

$$i_1 = J \frac{w_3 + w_4}{w_1 + w_2 + w_3 + w_4}$$

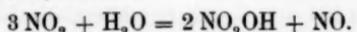
Die hier vorgeschlagenen Abänderungen der Maxwell'schen Methode werden wohl nicht immer, aber doch sicher in vielen Fällen mit Vortheil angewendet werden können.

Graz, Physikalisches Institut der Universität, Januar 1892.

## XII. Die Oxydation des Stickstoffs durch electrische Funken; von F. v. Lepel.

Bekanntlich erhält man geringe Mengen freier Salpetersäure, salpetriger Säure und deren Ammonium-Verbindungen, wenn Funken hochgespannter Electricität anhaltend feuchte Luft durchschlagen. Die Ausbeute lässt sich aber wesentlich steigern, wenn man auf Grund folgender Erwägung von der bisher bekannten Methode abgeht.<sup>1)</sup>

Das erste Product der Funkenwirkung ist Stickoxyd, welches durch den Sauerstoff der Luft sofort in Dioxyd verwandelt wird.<sup>2)</sup> Dass dies Gas entsteht, lehren der Geruch und die Jodreaction. In Berührung mit Wasserdämpfen entsteht, wie bekannt, daraus



Nun zerstört der Funken aber erfahrungsmässig die von ihm gebildeten Producte wieder. Man vergleiche die Erscheinungen bei der Ozon-Gewinnung.<sup>3)</sup> Die längere und wiederholte Einwirkung auf dasselbe Luftquantum liefert relativ weniger Ausbeute, als eine kurze, vorübergehende, wofür zahlreiche experimentelle Beweise vorliegen. Daher ist es mehr als wahrscheinlich, dass die niemals sofort, sondern immer erst nach einer Reihe von Funken auftretende Salpetersäure (Reaction mit Brucin) nicht eine directe Folge der Funkenentladung, sondern der Anwesenheit von Wasserdämpfen in der benutzten Röhre nach obiger Gleichung ist.

Dies als richtig vorausgesetzt, muss eine gewisse Zeit für

1) Die sehr beachtenswerthen Arbeiten von Berthelot, Compt. rend. **85.** p. 173 ff. Ann. chim. et phys. **12.** p. 445 und **10.** 51 ff., Deberain und Maquenne, Compt. rend. **93.** p. 895 ff., Carius, Liebig, Ann. **174.** p. 1—56. 1874, G. Stillingfleet, Johnson, Chem. News. **48.** 253 ff. und 264 ff., Cazin, Compt. rend. **84.** p. 1151 ff. u. a. m. dürfen hier übergangen werden.

2) Nach Schönbein bei Knop, Kreislauf des Stoffes. Nachtrag p. 58. Vgl. auch Otto-Graham, Lehrbuch. 5. Aufl. 2. p. 152.

3) Handwörterbuch der Chemie. **51.** p. 1074 ff. 1886.

diese Reaction zur Verfügung stehen. Erfolgt z. B. alle Seunden eine Entladung, so hat die in der feuchten Luft entstandene Verbindung  $\text{NO}_2$  nicht Zeit genug, sich mit  $\text{H}_2\text{O}$  zu zu  $\text{HNO}_3$  zu verbinden, oder, wenn NO das Ausgangsproduct ist, so reicht die Zeit bis zum nächsten Funken nicht aus, durch Sauerstoffaufnahme die Verbindung  $\text{NO}_2$  herzustellen. Mindestens können nicht alle NO bez.  $\text{NO}_2$ -Moleküle in der wünschenswerthen Weise reagiren, und eine Anzahl von ihnen wird wieder vom folgenden Funken zerstört. Auf diese Weise lassen sich die geringen Ausbeuten früherer Versuche vielleicht erklären.

Die feuchte Funkenröhre, welche ich in der Meteorologischen Zeitschrift p. 216 ff. 1889 zuerst beschrieben habe, entspricht im allgemeinen den Anforderungen zur Erzielung relativ langer Funken in geschlossenen Räumen. Die Luft und die Flüssigkeit können quantitativ geprüft werden, und namentlich für die neben der Salpetersäure entstehende salpetrige Säure ( $4 \text{NO} + \text{O}_2 = 2 \text{N}_2\text{O}_3$ ) bildet die Jodreaction eine hinreichend scharfe Probe. Meine Versuche vom April 1890 über die Absorption der Gase zeigten nun, dass sich die Salpetersäure vorzüglich in Gegenwart von Alkalien auch ausserhalb der Funkenröhre nach der mehrfach erwähnten Gleichung bildet.

Die gewünschte Reaction findet also räumlich an einer anderen Stelle und zeitlich erst später statt, und diese beiden Umstände führen dazu, die ganze Operation der Stickstoffoxydation in verschiedenen, getrennten Gefässen vorzunehmen.

Frühere Versuche haben ergeben, dass eine mässige Bewegung der Luft in der Funkenröhre günstig ist. Ebenso vortheilhaft wirken naturgemäss Vermehrung des Luftdruckes, Erwärmung, Zufuhr von O und H, Benutzung von Alkalien und Abzug der Gase an der positiven Electrode. Demgemäß wird das Luftgemenge unter Druck dem Funken ausgesetzt und tritt aus der Entladungsrohre in einen hinreichend grossen Absorptionsraum, in welchem es aufsteigend mit zweckmässig fein vertheilter Alkalilösung in häufige und andauernde Be-rührung kommt.

Bei den bisherigen Versuchen im kleinen Maassstabe hatte die intermittirende Luftzufuhr bessere Resultate zur Folge,

als die continuirliche. Die Absorptionsdauer erfordert je nach Einrichtung des Apparates kürzere oder längere Zeit.

Man kann also aus einem abgemessenen und eventuell mit Hülfgasen (z. B. O und H) vermischten Luftquantum die oxydierte Luftmenge entfernen, die N-Oxyde absorbiren lassen, durch neue Zumischungen das Luftquantum wiederherstellen, wiederum durch Funken einen Theil davon oxydiren u. s. w. Dabei hat sich sinngemäss herausgestellt, dass für ein gegebenes Luftquantum eine bestimmte Anzahl bestimmt starker Funken die günstigste Wirkung geben. Das Mehr an Funken ist nutzlos. Die Verlängerung der Funken durch ausserhalb der Röhren angebrachte Gleitspiralen<sup>1)</sup> ist vortheilhaft, wenn sich Wasser (nicht Alkali) in der Röhre befindet. Die geeignete Electricitätsmenge hängt von der Funkenlänge ab. Die Ausbeute steigt bekanntlich bei kurzen Funken relativ schneller als bei langen. Man kann also durch exacte Regulirung der Luftpumpe und der Entladungen die Ausbeute im Absorptionsraume vorbereiten.

Nun sind die Kleist'schen Flaschen die wirkenden Entladungsapparate an den Influenzmaschinen. Da es aber eine — bald erreichte — Grenze der chemischen Funkenwirkung gibt, so leisten grosse Maschinen relativ weniger als kleine. Die grössere Electricitätsmenge, welche jene liefern, kann man indessen auf viele Kleist'sche Flaschen vertheilen und mit jeder die gewünschte Wirkung erzielen. Diese Vertheilung des hochgespannten electricischen Stromes geschieht bei den Influenzmaschinen ebenso wie seine Sammlung durch Spitzen.

Jede mit einer Spitz versehene Flasche ladet sich — in einiger Entfernung von der Maschine aufgestellt — durch Influenz von selbst, ohne dass andere, ebenso aufgestellte, verhindert würden, sich ebenfalls zu laden. Diese einfache Vorrichtung gestattet also, im Bereich einer Electricitätsquelle an beliebig vielen Stellen unabhängig voneinander Electricität anzuhäufen und zu entladen. Je stärker die Quelle, desto schneller erfolgen diese Vorgänge. — Der Entladungsweg einer oder mehrerer (auf Spannung oder Menge verbundener) Kleist'schen Flaschen kann eine *feuchte* Luftstrecke in einer Röhre ent-

1) v. Lepel, Wied. Ann. 39. 311 ff. 1890.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XLVI.

halten, und je grösser die Ladung, desto länger kann diese Funkenstrecke sein. Schliesslich kann man mehrere Funkenstrecken in einer gemeinsamen Röhre anordnen und erhält auf diese Weise Parallelfunken, deren gleich- oder nicht gleichzeitige Entladung durch eine hier nicht interessirende mechanische Vorrichtung bewirkt werden kann.

Je nach den gewählten Versuchsbedingungen schwankte die Ausbeute an Stickoxyden zwischen 5 bis 10 Proc. des benutzten Luftquantums. Im Begriff, die Versuche mit einer grösseren Toepler'schen Influenzmaschine von 66 rotirenden Platten zu wiederholen, behalte ich mir genauere Mittheilungen vor.

Beachtet man indessen die nicht unerheblichen Ausbeuten und die Möglichkeit, hochgespannte Ströme von 20 000 Volts, wie in Frankfurt a. M. gezeigt wurde, massenweise und wohlfeiler als die von niedriger Spannung herzustellen, so scheint es nicht ausgeschlossen, dass in kurzer Zeit die künstliche Darstellung von Salpetersäure mit Hülfe electrischer Entladungen in die Wege geleitet und die Industrie bei ihrem jährlich steigenden Bedarf an Stickstoffoxyden von den meist im Auslande natürlich vorkommenden Salpeterlagern unabhängig gemacht werden wird.

Wieck b. Gützkow, Neuvorpommern, 6. April 1892.

---

192

XIII. Zu den Bemerkungen des Hrn. Graetz<sup>1)</sup>:  
„Ueber die Wärmeleitung der Gase“;  
von A. Winkelmann.

I. Bevor ich die obige Mittheilung bespreche, erlaube ich mir zur Orientirung einige Worte vorauszuschicken. Herr Graetz hat im Jahre 1881 Versuche über die Wärmeleitung der Gase publicirt<sup>2)</sup>, gegen deren Resultate ich kurz nach dem Erscheinen eine Reihe von Einwendungen erhoben habe<sup>3)</sup>. Diese bezogen sich speciell auf den von Hrn. Graetz bestimmten Temperaturcoefficienten der Luft, in dem ich zeigte, dass die zwei benutzten Apparate ausserordentlich verschiedene Werthe lieferten: der Werth für den Apparat I (0,00159) war nämlich 9 mal so gross, als jener für den Apparat II (0,00017). Hr. Graetz hatte dagegen nach einer mangelhaften Berechnung nahe übereinstimmende Werthe (0,00174 und 0,00200) gefunden. Als Resultat der neuen Berechnung stellte ich das folgende hin: „*Die Temperaturcoefficienten, welche die beiden Apparate für die Wärmeleitung der Luft liefern, gehen so weit auseinander, dass weder dem Mittelwerthe noch einem einzelnen Werthe eine entscheidende Bedeutung beizulegen ist.*“

Hr. Graetz erkannte in einer Erwiderung<sup>4)</sup> meine Einwände nicht an. Nachdem er sich zu zeigen bemüht hat, dass aus seinen Versuchen mit dem Apparat I für den Temperaturcoefficienten nur Werthe sich finden lassen, die zwischen 0,0010 und 0,0018 liegen — da ich selbst in meiner ersten Arbeit (1876) einen grösseren Werth 0,0027 erhalten<sup>5)</sup>, war die Feststellung dieser oberen Grenze 0,0018 von Wichtigkeit — fährt er fort: „Hr. Winkelmann berechnet dann meine Beobachtungen nach der von ihm angegebenen Formel und findet ebenfalls Werthe für  $\gamma$ , die kleiner sind, als 0,0018, die aber

1) Graetz, Wied. Ann. 45. p. 298. 1892.

2) Graetz, Wied. Ann. 14. p. 232. 1881.

3) Winkelmann, Wied. Ann. 14. p. 534. 1881.

4) Graetz, Wied. Ann. 14. p. 541. 1881.

5) Winkelmann, Pogg. Ann. 159. p. 177. 1876.

bei beiden Apparaten ausserordentlich weit auseinandergehen. Diese grosse Differenz verliert aber viel von ihrer Bedeutung, wenn man bedenkt, dass sie durch einen Fehler von 3—4% in einer der vier zur Berechnung dienenden Zahlen verschwindet.<sup>1)</sup> Es kann die Differenz in der Winkelmann'schen Berechnungsweise liegen, deren Genauigkeit sich nicht leicht bestimmen lässt. Es scheinen jedoch in der That die Beobachtungen am Apparate II abweichende Resultate zu geben. Dies kann nur daher röhren, dass bei diesem Apparate die Beobachtungen gleich nach dem Auspumpen angestellt werden, wobei die Luft möglicherweise noch in Bewegung war. Dadurch werden die isothermen Flächen verzerrt und die Wärmeleitung erscheint zu gross, der Temperaturcoefficient zu klein. Bei dem Apparate I war diese mögliche Fehlerquelle ausgeschlossen, sodass aus diesen Beobachtungen mit Sicherheit folgt, dass  $\gamma$  höchstens = 0,0018 ist, was durch die inzwischen veröffentlichten Beobachtungen von Christiansen<sup>2)</sup> bestätigt wird.“

Bei Gelegenheit einer späteren Untersuchung<sup>3)</sup> bin ich nochmals auf die Arbeit des Hrn. Graetz und seine eben besprochene Erwiderung zurückgekommen und habe gezeigt, dass meine Einwendungen nicht entkräftet sind. Ohne auf die Einzelheiten hier näher einzugehen, beschränke ich mich auf die Mittheilung, dass ich den Erklärungsversuch des Hrn. Graetz für das abweichende Verhalten des Apparates II als unzutreffend nachgewiesen habe; der grosse Unterschied der Werthe für die beiden Apparate blieb daher unerklärt und desshalb hielt ich die Folgerung, dass einem dieser Werthe eine entscheidende Bedeutung zukomme, nicht für gerechtfertigt.

1) Dieser Auffassung kann ich nicht zustimmen; es kommt meiner Ansicht nach nur darauf an, ob meine Berechnung der Graetz'schen Versuche richtig ist, ob also der eine Werth 9 mal so gross sich ergibt, als der andere. Ist dies der Fall und Hr. Graetz hat den Beweis des Gegentheils nicht erbracht, so kann man nur durch neue Versuche die Sache entscheiden oder man muss sicher nachweisen, weshalb einer der beiden Werthe falsch ist.

2) Christiansen, Wied. Ann. 14. p. 29. 1881. — (Vrgl. hierzu meine Bemerkungen. Winkelmann, Wied. Ann. 20. p. 350. 1883.)

3) Winkelmann, Wied. Ann. 19. p. 649. 1883.

en.  
ng,  
%  
er-  
nen  
eht  
ob-  
en.  
die  
en,  
Da-  
ne-  
in.  
us-  
heit  
in-  
n<sup>2</sup>)  
  
ich  
pen  
igt,  
auf  
ich  
Hrn.  
als  
der  
und  
the  
rech-  
  
ner  
hen  
gibt,  
des  
die  
iner  
  
erzu  
)

Mr. Graetz hat seit seiner ersten Erwiderung (1881) keine weitere Stütze für die Richtigkeit seiner Versuche beigebracht, glaubt aber jetzt einen Beweis hierfür gefunden zu haben. Er stellt nämlich die Versuche von mir und Hrn. Eichhorn über die Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung seit dem Jahre 1876 mit seinen eigenen Mittelwerthen zusammen<sup>1)</sup> und sagt: „Diese Versuche haben Hrn. Winkelmann allmählich zu immer grösserer Annäherung an mein Resultat gebracht, was ich deswegen mit Vergnügen constatiere, weil dadurch die Einwendungen, die Hr. Winkelmann gegen meine Arbeit erhoben hat, factisch als unerheblich widerlegt sind.“ Dieser Schlussfolgerung vermag ich nicht zuzustimmen; denn es lässt sich aus der schliesslichen Ueber-einstimmung keine Widerlegung gegen eine Reihe nachgewiesener Fehler deduciren. In dem vorliegenden Falle folgt aus der nahen Uebereinstimmung des Graetz'schen Mittelwerthes mit den später gefundenen Resultaten nur, dass die Fehler, welche die Beobachtungsdaten des Apparates II darbieten und die den Temperaturcoefficienten auf weniger als  $\frac{1}{10}$  des richtigen Werthes herunterdrückten, durch andere Fehler, die in der Graetz'schen Berechnung dieses Apparates liegen, compensirt werden.<sup>2)</sup> Ich kann deshalb auch heute nur daran

1) Ich selbst hatte keine Veranlassung bei meiner letzten Arbeit, diese Zusammenstellung zu machen, da ich bereits früher die Graetz'schen Resultate ausführlich besprochen hatte und da noch im Jahre 1890 durch Hrn. Eichhorn (Wied. Ann. 40. p. 697) alle Werthe, auch die des Hrn. Graetz, in einer Tabelle aufgeführt waren.

2) Hierbei möchte ich bemerken, dass die von Hrn. Graetz angeführten Werthe nicht unmittelbar vergleichbar sind. Während nämlich bei den Werthen meiner Beobachtungen die Verminderung des Quecksilbergewichtes bei 100° ebenso wie die Abnahme der specifischen Wärme des Quecksilbers mit wachsender Temperatur in Rechnung gezogen ist, ist dies bei den Graetz'schen Resultaten nicht geschehen. Führt man die hierdurch bedingte Correction für den Graetz'schen Apparat I durch, ohne sonst an der Rechnung des Hrn. Graetz etwas zu ändern, so findet man für Luft statt des Werthes 0,00174, den Hr. Graetz angibt, nur 0,00148. Sollte Hr. Graetz die Abnahme der specifischen Wärme des Quecksilbers mit wachsender Temperatur trotz der Bestätigung, die meine Beobachtungen durch Naccari (Beibl. 12. p. 847. 1888) und durch Milthaler (Wied. Ann. 36. p. 897. 1889) erfahren haben, nicht für erwiesen ansehen, so war eine entsprechende Correction an den von mir angegebenen Werthen der Temperaturcoefficienten nötig, um vergleich-

festhalten, dass weder dem Mittelwerthe noch einem einzelnen Werthe der Graetz'schen Beobachtungen eine entscheidende Bedeutung beizulegen ist.

Da Hr. Graetz den Satz, die Einwendungen, welche ich gegen seine Arbeit erhoben habe, seien factisch als unerheblich widerlegt, ohne jede Einschränkung aufstellt, muss ich noch auf einen Punkt zurückkommen, den ich schon am Schlusse meiner Arbeit im Jahre 1883 kurz berührt habe und der von der Berechnungsweise der Temperaturoefficienten ganz unabhängig ist. In den einleitenden Bemerkungen zu seiner Arbeit (1881) setzt Hr. Graetz auseinander, dass nach der Clausius'schen Theorie „die Wärmeleitung nur von der Energie der progressiven Bewegung abhängt und dass die Moleküle beim Zusammenstoss sich nur verschwindend wenig intramolekulare Energie mittheilen“. Diese angebliche Forderung der Clausius'schen Theorie ist nach Hrn. Graetz erwiesen, da es p. 234 heisst: „Es folgt aus diesen Zahlen, dass die der Clausius'schen Berechnung zu Grunde liegende Annahme durch die Erfahrung bestätigt wird. Bei der Wärmeleitung tritt die intramolekulare Energie nur in unmessbar geringer Menge ins Spiel, vielmehr besteht die Wärmeleitung in der Uebertragung von nur progressiver Energie, ebenso wie die Reibung in der Uebertragung des Moments von nur progressiver Bewegung besteht“. Ich habe schon früher, ohne ein näheres Citat, darauf hingewiesen, dass die Clausius'sche Theorie nicht auf der von Hrn. Graetz dargelegten Annahme begründet ist, möchte dies aber jetzt durch den Wortlaut beweisen. Clausius sagt:<sup>1)</sup> „Ferner wird für ein Molekül von der Masse  $m$  und mit der Geschwindigkeit  $V$  die lebendige Kraft der Bewegung durch  $\frac{1}{2} m V^2$  dargestellt. Wenn das Molekül ausser der fortschreitenden Bewegung, deren Geschwindigkeit  $V$  ist, auch noch eine rotirende Bewegung oder eine schwingende Bewegung seiner Bestandtheile besitzt, so ist die gesammte lebendige Kraft grösser als jenes Product.“

---

bare Resultate zu erhalten. Die von Hrn. Graetz so betonte nahe Uebereinstimmung seiner Werthe mit den später gefundenen Resultaten ist desshalb, wenn man wirklich vergleichbare Werthe in Betracht zieht, nicht vorhanden.

1) Clausius, Pogg. Ann. 115, p. 29. 1862.

Nachdem dann von Clausius daran erinnert ist, dass die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung einen bestimmten aliquoten Bruchtheil der ganzen lebendigen Kraft bildet, heisst es weiter: „Wir wollen daher den Durchschnittswert der ganzen lebendigen Kraft eines Moleküls mit  $\frac{1}{2} k m V^2$  bezeichnen, worin  $k$  ein Factor ist, der für jede Gasart einen bestimmten Werth hat. Demgemäß erhält man für die lebendige Kraft jener  $\frac{1}{2} N J V \mu d\mu$  Moleküle, welche durch unsere Ebene gehen, den Ausdruck

$$\frac{1}{4} k m N J V^3 \mu d\mu.$$

Das Integral dieses Ausdrucks zwischen den Grenzen  $-1$  und  $+1$  stellt die Wärmeleitung dar. Hieraus geht auf das Deutlichste hervor, dass in der That die Clausius'sche Theorie die oben erwähnte Voraussetzung nicht in sich schliesst, dass deshalb die daraus abgeleitete Schlussfolgerung des Hrn. Graetz unhaltbar ist und dass endlich der von mir mit Rücksicht darauf gemachte Einwand berechtigt war.

II. In dem zweiten Theile seiner Bemerkungen bespricht Hr. Graetz eine Formel, die ich zur Berechnung der absoluten Werthe der Wärmeleitung verwendet habe, und bemerkt, dass dieselbe aus einem incorrecten Ansatz abgeleitet sei. Es ist zuzugeben, dass die Formel nicht strenge richtig ist; indessen ist der Fehler nur gering — es ist nicht wahrscheinlich, dass er 1 Proc. beträgt —, wie sich durch vergleichende Rechnungen zeigen lässt.

Für die Wärmemenge, die bei constanter Temperaturdifferenz  $\tau$  in Folge der Wärmeleitung des Zwischenraumes vom inneren zum äusseren Cylinder pro Zeiteinheit dringt, hatte ich den Ausdruck

$$w = \frac{k \cdot \tau \cdot 2 \pi (h - 2r)}{\log \text{nat.} \frac{R(r+h)}{r(3R+h-2r)}} = k \cdot \tau \cdot A$$

abgeleitet. Es bezeichnet  $R$  und  $H$  Radius und Höhe des äusseren,  $r$  und  $h$  Radius und Höhe des inneren Cylinders.

Hr. Graetz leitet statt dieses Ausdrucks einen anderen ab. Er berechnet die Wärmemengen, die durch die Mantelfläche und durch die ebenen Endflächen des Cylinders gehen, gesondert, und zwar zunächst nur für die *mittleren* Stücke

dieser Flächen, die weiter vom Rande entfernt liegen. Hier-nach ist die Wärmemenge, die pro Flächen- und Zeiteinheit durch die *mittleren* Stücke hindurchgeht

für die Mantelfläche vom Radius  $\varrho$ :

$$(1) \quad = \frac{k \cdot \tau}{\log \text{nat.} \frac{R}{r}} \cdot \frac{1}{\varrho}$$

für die beiden ebenen Endflächen:

$$(2) \quad = \frac{2 k \cdot \tau}{H - h}$$

Bis hierher ist die Graetz'sche Berechnung einwurfsfrei. Hr. Graetz, begnügt sich dann aber mit einer Annäherung, indem er die Wärmemenge  $w_1$ , die durch die Mantelfläche des äusseren Cylinders dringt, gleich dem Product aus dem Ausdruck 1. und  $2 \pi \varrho H$  setzt:

$$w_1 = k \cdot \tau \cdot \frac{2 \pi H}{\log \text{nat.} \frac{R}{r}}.$$

Dies wäre richtig, wenn der innere Cylinder die gleiche Höhe  $H$ , wie der äussere hätte. Da aber die Höhe  $h$  kleiner als  $H$  ist, so ist  $w_1$  zu gross. Denn wenn man auch nicht den ganzen Verlauf der isothermen Flächen, die nahe an der Mantelfläche des äusseren Cylinders vorbei gehen, angeben kann, so ist doch zweifellos, dass diese Flächen in der Nähe des Randes grössere Abstände haben, als in der Nähe der mittleren Stücke der Mantelfläche, wenn eben die Höhe des inneren Cylinders kleiner ist, als die des äusseren; daraus folgt dann weiter, dass durch ein Flächenelement in der Nähe des Randes weniger Wärme hindurchgeht als durch ein solches, das sich auf dem mittleren Theile der äusseren Mantelfläche befindet.

Um die Wärmemenge  $w_2$  zu erhalten, die durch die beiden ebenen Endflächen des äusseren Cylinders geht, multiplicirt Hr. Graetz den Ausdruck 2. mit  $2 R^2 \pi$ .

$$w_2 = k \cdot \tau \frac{2 \pi \cdot 2 R^2}{H - h}.$$

Dieser Ausdruck wäre wieder richtig, wenn die Endflächen des inneren Cylinders nicht kleiner wären, als die Endflächen

des äusseren. Da dies aber der Fall, so ist aus den entsprechenden Gründen wie vorhin  $w_2$  ebenfalls zu gross. Der Graetz'sche Ausdruck für die Gesamtwärmemenge

$$w = w_1 + w_2 = k \cdot \tau \cdot 2 \pi \left\{ \frac{H}{\log \text{nat.} \frac{R}{r}} + \frac{2 R^2}{H - h} \right\} = k \cdot \tau \cdot B.$$

ist also zu gross. Hr. Graetz zeigt nun, dass der von ihm abgeleitete Ausdruck  $B$  grösser ist — und zwar um 9,1 Proc. — als der von mir benutzte Ausdruck  $A$  und schliesst daraus, dass  $A$  ungefähr 9,1 Proc. zu klein sei. Ich vermisste bei dieser Ableitung den Beweis, dass der Werth  $B$  der Wahrheit näher kommt als  $A$ . Da  $B$  nach der eigenen Angabe des Autors nur durch eine angenäherte Berechnung gefunden wurde, ist dies durchaus nicht selbstverständlich. Dadurch dass man die Grösse 1 mit  $2 \pi \varrho H$ , die Grösse 2 mit  $2 R^2 \pi$  multipliziert, erhält man einen *oberen Grenzwerth*  $B$ , der von dem wahren Werthe nicht erreicht werden kann. Würde man die Grösse 1 mit  $2 \pi \varrho h$ , die Grösse 2 mit  $2 r^2 \pi$  multipliciren, so hätte man in ähnlicher Weise eine *untere Grenze* für den gesuchten Ausdruck gefunden. Fasst man das Ergebniss der neuen Berechnung des Hrn. Graetz kurz zusammen, so findet sich, dass der von mir benutzte Ausdruck  $A$  kleiner sein muss, als ein von Hrn. Graetz berechneter oberer Grenzwerth  $B$ . Da diese Forderung erfüllt wird, *so ist darüber, worauf es gerade ankommt, ob nämlich A zu gross oder zu klein sei, nichts entschieden*.

Eine ganz strenge Berechnung lässt sich, wie Hr. Graetz richtig bemerkt, ohne Schwierigkeit nicht durchführen. Man kann indess dadurch, dass man in verschiedener Weise angenäherte Werthe ermittelt, zeigen, dass der etwa noch vorhandene Fehler in dem von mir früher angegebenen Resultat  $A$  nur gering sein kann. Befolgt man den Gedanken des Hrn. Graetz, indem man die Wärmemenge, die durch die Mantelfläche geht, gesondert von jener berechnet, die durch die ebenen Endflächen dringt, so darf man aus den früher angegebenen Gründen nicht die ganze Oberfläche des äusseren Cylinders mit den Ausdrücken 1 und 2 in Ansatz bringen, sondern hat einen Werth zu suchen, dessen Grösse zwischen

den Oberflächen des inneren und des äusseren Cylinders liegt. Nimmt man als Höhe und Radius die mittleren Werthe, die sich aus den Dimensionen<sup>1)</sup> der beiden Cylinder ergeben, so erhält man:

$$B' = 2\pi \left\{ \frac{\frac{H+h}{2}}{\log \text{nat.} \frac{R}{r}} + \frac{2\left(\frac{R+r}{2}\right)^2}{H-h} \right\} = 235,88.$$

Dieser Werth weicht nur um  $\frac{1}{2}$  Proc. von dem Werthe  $A = 234,66$  ab.

Ferner lässt sich in folgender Weise eine getrennte Rechnung für die Mantel- und Endflächen ausführen. Denkt man sich eine Cylinderfläche (nebst Endflächen), die parallel den Cylinder durch den Zwischenraum gelegt ist, so ist die Wärmemenge, die durch diese Fläche pro Zeiteinheit hindurchgeht, unabhängig davon, welchen Abstand diese Fläche von der äusseren Begrenzung besitzt.

Ist der Radius der Mantelfläche  $\varrho$ , so ist die Höhe  $(h + 2(\varrho - r))$ . Die durch diese Mantelfläche gehende Wärme menge  $w_1$  ist

$$w_1 = -k \{(h + 2(\varrho - r)) 2\varrho\pi\} \frac{d\vartheta}{d\varrho}$$

Integriert man diese Gleichung zwischen den Grenzen  $\varrho = r$  resp.  $R$  und  $\vartheta = \tau$  resp.  $\sigma$ , so erhält man

$$w_1 = k\tau \cdot 2\pi \cdot \frac{\frac{h-2r}{R} \cdot \frac{h}{H}}{\log \text{nat.} \frac{R}{r} \cdot \frac{h}{H}}.$$

Die beiden ebenen Endflächen des Cylinder mit dem Radius  $\varrho$  sind gleich  $2\varrho^2\pi$ ; die Wärmemenge  $w_2$ , die durch diese Fläche hindurchgeht, ist

$$w_2 = -k \cdot 2\varrho^2\pi \cdot \frac{d\vartheta}{dz}^2$$

wo  $z$  mit der Cylinderaxe zusammenfällt. Da

1) Die Dimensionen sind folgende:

$$H = 7,0070 \text{ cm}; h = 6,3160 \text{ cm}.$$

$$R = 1,7505 \text{ "}; r = 1,4050 \text{ "}$$

2) In meiner früheren Abhandlung (Pogg. Ann. 156. p. 507. 1875) hatte ich  $d\vartheta/d\varrho$  statt  $d\vartheta/dz$  gesetzt und den obigen Ausdruck mit dem für die Mantelfläche vereinigt; Hr. Graetz hat darauf hingewiesen, dass dies incorrect ist.

$$(R - r) = \frac{H - h}{2},$$

kann man setzen:

$$\varrho = r + z$$

und erhält dann:

$$w_2 = -k \cdot 2\pi(r+z)^2 \frac{d\vartheta}{dz}$$

Integriert man diese Gleichung zwischen den Grenzen  $z = 0$  resp.  $(H-h)/2$  und  $\vartheta = \tau$  resp.  $0$ , so wird

$$w_2 = k \cdot \tau \cdot 2\pi \cdot \frac{2R \cdot r}{H-h}$$

Es ist also die gesammte pro Zeiteinheit durchgehende Wärmemenge gleich

$$w = w_1 + w_2 = k \cdot \tau \cdot 2\pi \left\{ \frac{h-2r}{\log \operatorname{nat} \left( \frac{R}{r} \cdot \frac{h}{H} \right)} + \frac{2R \cdot r}{H-h} \right\} = k \cdot \tau \cdot C.$$

Für  $C$  findet man 234,58, ein Werth, der fast vollständig mit  $A = 234,66$  übereinstimmt. Auch die vorliegende Rechnungsweise ist nicht vollkommen correct, da in der Nähe des Randes die Wärmeströmung bei den Mantelflächen nicht in der Richtung der Radien und bei den Endflächen nicht parallel der Cylinderaxe erfolgt. Bei kleinem Abstand der beiden Cylinder ist der Fehler aber nur unbedeutend.

Um noch auf einem anderen Wege zu einem Näherungswerte zu gelangen, wurden die Radien  $r_1$  und  $r_2$  zweier concentrischer Kugeln berechnet, die folgenden Bedingungen genügen:

$$r_2 - r_1 = \frac{H-h}{2} = R-r$$

$$4\pi \left( \frac{r_2^2 + r_1^2}{2} \right) = \frac{S+s}{2}$$

wo  $S$  und  $s$  die Oberflächen des äusseren und inneren Versuchscylinders bedeuten. Während die erste Gleichung aussagt, dass der Abstand der beiden Kugeln gleich dem Abstande der beiden Versuchscylinder ist, ist nach der zweiten das Mittel der beiden Kugeloberflächen gleich dem Mittel aus den Oberflächen der beiden Cylinder. Für den vorliegenden Fall wird die Wärmemenge, die von der inneren zur äusseren Kugel geht,

$$w = k \cdot \tau \cdot 4 \pi \frac{r_2 \cdot r_1}{r_2 - r_1} = k \cdot \tau \cdot D = k \cdot \tau \cdot 235,86$$

Wendet man die für die Kugel gültige Formel in entsprechender Weise auf die beiden Cylinder an, so wird die Wärmemenge

$$w = k \tau \cdot \sqrt{\frac{S \cdot s}{R - r}} = k \cdot \tau \cdot E = k \cdot \tau \cdot 234,51.$$

wo  $S$  und  $s$  ebenso, wie oben, die gesammten Oberflächen der beiden Versuchscylinder bezeichnen und  $R - r$  ihren Abstand angibt.

Stellt man die so ermittelten Werthe mit dem früher benutzten  $A$  zusammen

$$A = 234,66; B = 235,88; C = 234,58; D = 235,86; \\ E = 234,51.$$

so sieht man, dass trotz der verschiedenartigen Berechnung nur kleine Unterschiede (im Maximum 0,58 Proc.) sich ergeben. Die Ursache hierfür liegt darin, dass, wenn der Abstand der beiden Cylinder gegenüber ihren Dimensionen klein ist, die specifische Wirkung der Randzone auch nur klein ist; in diesem Falle ist daher die Art, wie man die Randzone bei der Berechnung berücksichtigt, vorausgesetzt, dass man Grenzwerthe vermeidet, für das numerische Endresultat nur von geringer Bedeutung. Es ist desshalb nicht wahrscheinlich, dass die Grösse  $A$ , die zur Berechnung der Wärmeleitung benutzt ist, einen Fehler enthält, der 1 Proc. von dem wahren Werthe abweicht; das Gleiche gilt dementsprechend auch von dem absoluten Werthe der Wärmeleitung.

Jena, März 1892.

— 18 —

#### XIV. *Turbine und Drehwage zu Vorlesungsversuchen; von Eb. Gieseler.*

Nebenstehende Figur zeigt in etwa  $\frac{1}{6}$  nat. Grösse einen Apparat, der dazu bestimmt ist, eine beliebig gerichtete Axe in schnelle Rotation zu setzen, um damit andere Apparate zu betreiben, oder namentlich Experimente bei Vorlesungen anzustellen. Als Betriebskraft dient das unter Druck stehende Wasser derstädtischen Wasserleitung, das dem Apparat durch einen Gummischlauch zu- und entsprechend abgeführt wird. Das Druckwasser durchläuft dabei eine vollständig in einem eisernen Kasten eingeschlossene schottische Turbine von 6 cm Durchmesser, deren aus dem Kasten hervorragende Axe dadurch in schnelle Drehung versetzt wird. Da dieser Kasten an einem eisernen Untersatze so befestigt ist, dass man ihn um eine horizontale Axe verstetzen kann, so kann man der rotirenden Turbinenaxe jede beliebige Richtung geben und hat immer einen in sich feststehenden, nur eines Tisches als Unterlage bedürfenden, Apparat, der 15 kg wiegt, 65 Mk. kostet, bei einem Wasserdruck von ca. 35 m bis 1500 Umdrehungen per Minute macht und per Stunde dabei etwa 0,95 cbm Wasser verbraucht. — Verfasser gebraucht den Apparat zu Versuchen, die sonst mit der Centrifugalmaschine gemacht werden, dann zu Messungen kleiner Zeiten, die mit Inductionsfunken auf rotirenden Scheiben markirt werden, für den Rotationsmag-



netismus, um durch schnell rotirende Spiegel das Funkenbild zu zerlegen und z. B. zu folgenden Versuchen.

1. Es wird eine Sirenenscheibe von 26,5 cm Durchmesser auf die mit der Turbinenaxe verbundene Scheibe gelegt, die dann schnell rotirt. — Mit der Ecke einer Visitenkarte, die man auf den Lochreihen schleifen lässt, kann man dann sehr laut die Töne der Tonleiter mit trompetenartiger Klangfarbe erzeugen — selbstverständlich auch durch Anblasen milde Töne hervorbringen.

2. Es wird eine Scheibe aufgelegt, die mit Ringen phosphorescirender Substanzen (pulverförmig auf Klebstoff ausgestreut) belegt ist. Durch einen Heliostaten wird Sonnenlicht auf einen Radius der Scheibe geworfen, das aber durch ein geschwärztes Rohr kommt, so dass man im verfinsterten Raume nichts sieht. — Lässt man nun den Apparat laufen, so sieht man die phosphorescirenden Ringe, je nach der Dauer der Phosphorescenz, auf mehr oder weniger langen Strecken leuchten.

3. Man lässt den Sonnenstrahl auf eine mit sechs bis acht Löchern versehene Scheibe fallen und erhält so eine intermittirende Beleuchtung, in welcher man schwingende Saiten stillstehend oder langsam schwingend erscheinen lassen kann, oder wenn man z. B. im vertical abwärts gerichteten Strahl ein Stück Kreide fallen lässt, so sieht man dasselbe nur nach kurzen Intervallen und erblickt so gewissermaasen das Fallgesetz, das sich selbstverständlich auch photographiren lässt.

Verfasser construirte ferner eine Abänderung der Coulomb'schen Drehwaage, um dieselbe für Vorlesungsversuche geeignet zu machen. Der Torsionsfaden befindet sich dabei in einer Glasmöhre von ca. 3 bis 4 cm Durchmesser, welche oben den getheilten Torsionskreis trägt und etwa 30 bis 40 cm über dem Tische zwei Öffnungen enthält, durch die der an einem Ende mit der vergoldeten Kugel aus Holundermark versehene Waagebalken reicht. Der Waagebalken kann nur 2 mm nach rechts und links ausschlagen, hat aber einen Index (event. durch Spiegel) der sehr genau die Gleichgewichtslage markirt. — Unter der Kugel des Waagebalkens findet sich rechtwinklig zu diesem eine gradlinige getheilte Führung für den Fuss einer zweiten isolirten vergoldeten Kugel,

die in gleicher Höhe mit der ersten steht und deren Mittelpunkt, vermöge der Führung, in horizontaler Linie der ersten Kugel genähert oder von derselben entfernt werden kann und ist der jedesmalige Abstand der Mittelpunkte an der Theilung abzulesen. — Macht man nun z. B. beide Kugeln gleichnamig elektrisch und bringt sie in einen gewissen Abstand, so kann man durch Tordiren des Drahtes die Kugel des Waagebalkens in die Nulllage bringen und durch den Torsionswinkel die abstossende Kraft messen. — Durch Luft oder Flüssigkeitsdämpfung ist die Ablesung zu erleichtern und durch einen Drahtkasten der ganze Apparat vor äusseren Einflüssen zu schützen.

Bonn, im Mai 1892.

## XV. Ueber eine Reproduction der Siemens'schen Quecksilbereinheit; von Hermann Passavant.

Von Hrn. Dr. St. Lindeck werde ich in dankenswerther Weise darauf aufmerksam gemacht, dass in meiner Arbeit über die Reproduction der Siemens'schen Quecksilbereinheit<sup>1)</sup> die Formeln für den Ausbreitungswiderstand an den Röhrenenden insofern unrichtig angegeben sind, als in deren Nenner die Grösse  $q$ , der mittlere Röhrenquerschnitt, fehlt. Dass diese Ungenauigkeit nur auf einem Schreibfehler beruht und der Berechnung der Ausbreitungswiderstände die richtige Formel:

$$a = \frac{0,82(r_1 + r_2)}{q}$$

zu Grunde liegt, ist aus den Werthen der auf p. 514 gegebenen Tabelle zu entnehmen.

Setzen wir der Einfachheit halber  $r_1 = r_2 = r$ , dem mittleren Radius der Röhre, so erhalten wir die einfache Formel

$$a = 0,82 \cdot \frac{2r}{q} = \frac{1,64}{\pi r},$$

welche auch Hr. Benoit bei der Berechnung seiner Quecksilber-Etalons benutzte. Nun ist

$$q = \pi r^2 = \frac{M_0}{L_0 d_0} \quad \text{und} \quad r = \sqrt{\frac{M_0}{\pi L_0 d_0}}.$$

Setzen wir hierin für  $M_0 L_0 d_0$  die Werthe aus Tabelle p. 514 ein, so erhalten wir:

$r_1 = 0,536, r_2 = 0,519, r_3 = 0,608, r_4 = 0,581, r_5 = 0,517, r_6 = 0,521$   
und entsprechend:

$$\begin{aligned} a_1 &= 0,000974, & a_2 &= 0,001006, & a_3 &= 0,000859, & a_4 &= 0,000899, \\ a_5 &= 0,001010, & a_6 &= 0,001002 \end{aligned}$$

in vollkommener Uebereinstimmung mit den Werthen der Tabelle.

Berlin, 13. März 1892.

---

1) H. Passavant, Wied. Ann. **40**. p. 505. 1890.

Verhandlungen  
der  
Physikalischen Gesellschaft zu Berlin.

Sitzung vom 8. April 1892.

Vorsitzender: Hr. E. DU BOIS-REYMOND.

Hr. O. Lummer sprach über:

1. ein neues Spectralphotometer, nach gemeinsam mit Hrn. E. Brodhun ausgeführten Versuchen. Mit Demonstrationen.
2. Einiges zur Abbildung nicht selbstleuchtender Objecte.

Im ersten Vortrag wurde das im Februarheft der Zeitschr. f. Instr.-Kde. 1892 von LUMMER und BRODHUN beschriebene Spectralphotometer kurz skizziert und dessen Wirkungsweise im Vergleich zu anderen Spectralphotometern besprochen. Den Schwerpunkt legte der Redner auf die Aufstellung der Bedingungen für das Verschwinden der Grenze zwischen zwei im spectralen Lichte gesehenen Feldern und er zeigte, dass und auf welche Weise bei dem vorgeführten Apparat diese Bedingungen erfüllt worden sind. Demgemäß ist die Empfindlichkeit die gleichgrosse, wie sie mit den LUMMER-BRODHUN'schen Photometer zur Messung der Gesamtstrahlung zweier Lichtquellen erreicht wird. Ein grosser Vorzug des neuen Spectralphotometers besteht in der Möglichkeit, das „Contrastprinzip“ als photometrisches Kriterium anwenden zu können, wodurch der mittlere Fehler einer Einstellung auf unter  $\frac{1}{5}$  Proc. herabgeht.

Die zweite Mittheilung knüpft an den Umstand an, dass die im Spectralphotometer gesehenen Photometerfelder ihr Licht erst durch den Collimatorspalt erhalten und somit als *nicht selbstleuchtende* Objecte besonderen Regeln der Abbildung unterliegen. Besonders angestellte Versuche über die Abbildung eines zwischen die Objective eines Spectrometers gebrachten Spaltes haben neue Erscheinungen gezeigt, wenn man das beobachtende Auge direct an den Ocularspalt bringt, wie es bei dem Farbenmischapparatus von v. HELMHOLTZ, beim

Spectralphotometer von A. KÖNIG und vor allem bei dem zuerst beschriebenen Apparat der Fall ist. Sowohl, wenn der Collimatorspalt, wie der Ocularspalt eine zu kleine Dimension hat, erblickt man den zwischen den Objectiven befindlichen Spalt nicht mehr deutlich, sondern ausgezogen zu einem Beugungsspectrum. Dasselbe verändert sich mit der Stellung des Fernrohres und der Weite des Ocularspaltes. Vom Spalt entsteht ein FRAUNHOFER'sches Beugungsspectrum in der Ocularspaltebene. Je nachdem mehr oder weniger von diesem Spectrum durch den Ocularspalt ins Auge gelangt, um so mehr oder weniger ähnelt das gesehne Bild des Spaltes letzterem selbst. Die in dieser Beziehung angestellten mannigfachen Versuche dienten zum Ausgangspunkt, die ABBE'sche Theorie der Abbildung *nicht selbstleuchtender* Objecte am Mikroskope kurz darzulegen. Zum Schluss wurde darauf hingewiesen, dass eigentlich auch die Abbildung des Collimatorspaltes beim *Spectrometer*, hierher gehört. Wird der Collimatorspalt durch die Sonne beleuchtet, so entsteht vom Spalt in der halben Brennweite des Beobachtungsfernrohres ein reelles Beugungsspectrum und aus der Interferenz dieses Spectrums das mit dem Ocular vergrössert gesehene Abbild des Collimatorspaltes. Nach der Analogie der Mikroskopabbildung kann das Spaltbild nur dann dem Collimatorspalt ähnlich sein, wenn das gesammte Spectrum desselben in das Fernrohr dringt. Letzteres hängt von der Enge des Collimatorspaltes und der Oeffnung der Collimatoren ab. Je enger der Spalt, um so weniger gelangt vom Beugungsspectrum in das Fernrohr, um so undeutlicher müsste also das Spaltbild sein. Inzwischen angestellte Versuche ergaben statt des Spaltbildes deren zwei bez. drei etc. Spaltbilder, welche sich theilweise decken, d. h. deren Ränder über einander übergreifen, wenn man von dem Beugungsspectrum die ersten, dritten, fünften etc. Maxima bez. die ersten und zweiten, vierten und fünften etc. Maxima des Spalspectrums rechts und links abblendete. Bei sehr engem Spalt wurde das Abbild immer undeutlicher und unschärfer. Die Berechnung dieser Versuche nach ABBE'schem Vorbild und eingehendere Versuche in der angedeuteten Richtung stellt der Vortragende in Aussicht.

### Sitzung vom 6. Mai 1892.

Vorsitzender: Hr. A. KUNDT.

Der vom bisherigen ersten Rechnungsführer verlesene Cassenbericht über das abgelaufene Geschäftsjahr wird durch Ertheilung der Entlastung anerkannt. Die darauf stattfindende Neuwahl des Vorstandes ergibt folgendes Resultat:

Vorsitzende: Schriftführer: Rechnungsführer:

- |                     |                 |               |
|---------------------|-----------------|---------------|
| 1. H. v. HELMHOLTZ. | 1. B. SCHWALBE. | 1. M. PLANCK. |
| 2. A. KUNDT.        | 2. A. KÖNIG.    | 2. W. BRIX.   |
| 3. W. v. BEZOGL.    | 3. R. ASSMANN.  | 3. E. LAMPE.  |

Bibliothekare.

- |               |
|---------------|
| 1. A. RAPS.   |
| 2. H. RUBENS. |

Der Voranschlag für Einnahmen und Ausgaben im Geschäftsjahr 1892/93 wird genehmigt.

Hr. Th. Gross spricht

über den Satz von der Entropie.

Die Darstellung, die CLAUSIUS von dem CARNOT-CLAUSIUS'schen Satze gibt<sup>1)</sup>, zerfällt bekanntlich in zwei Theile.

In dem ersten gelangt er von dem CARNOT'schen Kreisprozesse ausgehend für alle umkehrbaren Kreisprozesse zu der Entropiegleichung  $f(dQ)/(\vartheta) = o$ , worin  $dQ$  jedes positive oder negative von dem veränderlichen Körper aufgenommene Wärmeelement, und  $\vartheta$  dessen absolute Temperatur bezeichnet.

In dem zweiten, dessen Inhalt wir des Folgenden wegen genauer angeben, führt er zunächst den Aequivalenzwerth der Verwandlung einer endlichen Wärmemenge  $Q$  ein und bestimmt als dessen mathematischen Ausdruck für die Verwandlung von Arbeit in Wärme von der Temperatur  $\vartheta$  die Grösse  $Q/\vartheta$  und für den Uebergang von der höheren Temperatur  $\vartheta_1$  zu der niedrigeren  $\vartheta_2$  die Grösse  $Q(1/\vartheta_2 - 1/\vartheta_1)$ ,

1) CLAUSIUS, Mech. W. Th. 1. 1876.

2) Im Original steht zunächst statt der absoluten Temperatur eine Function von ihr, die später als die absolute Temperatur selbst bestimmt wird.

während er die entgegengesetzten Verwandlungen negativ ansetzt. Für die algebraische Summe aller Verwandlungen in irgend einem Kreisprocesse stellt er dann den Ausdruck  $N = - \sum Q / \vartheta$  und bei Wärmequellen von veränderlicher Temperatur, wie sie in der Natur anzunehmen sind, den Ausdruck  $N = - f(dQ) / (\vartheta)$  auf.

Um nun zu beweisen, dass in einem umkehrbaren Kreisprocesse  $N = o$  ist, verfährt er in folgender Weise. Er theilt alle darin vorkommenden Verwandlungen in zwei Theile, von denen der eine die algebraische Summe Null haben, und der andere aus Gliedern von gleichem Vorzeichen bestehen soll. Die Verwandlungen des ersten Theiles zerlegt er in Paare von den Formen:

$$-\frac{Q}{\vartheta} + Q_1 \left( \frac{1}{\vartheta_2} - \frac{1}{\vartheta_1} \right) = o, \quad \frac{Q}{\vartheta} - \frac{Q'}{\vartheta'} = o,$$

$$Q_1 \left( \frac{1}{\vartheta_2} - \frac{1}{\vartheta_1} \right) + Q'_1 \left( \frac{1}{\vartheta'_1} - \frac{1}{\vartheta'_2} \right) = o,$$

von denen jedes durch Kreisprocesse rückgängig zu machen sein soll. Dieses vorausgesetzt, schliesst er dann auf Grund seines Satzes über die Compensation der Wärmeübergänge, dass der zweite Theil Null ist, woraus sich  $f(dQ) / (\vartheta) = o$  ergeben würde.

Hiergegen ist Folgendes einzuwenden. CLAUSIUS will beweisen, dass für umkehrbare Kreisprocesse  $f(dQ) / (\vartheta) = o$ , d. h. dass für sie die Verwandlungswerte, die er auf die allgemeine Form  $dQ / \vartheta$  zurückführt, vollständige Differentiale sind. Werden daher in die vorstehenden Gleichungen, zwischen den Verwandlungswerten, auf die er seinen Beweis zu gründen sucht, statt der endlichen Grössen  $Q, Q_1$  etc.  $dQ, dQ_1$  etc. eingesetzt, so darf dadurch nicht zugleich die Vollständigkeit der Differentiale  $dQ / \vartheta, dQ_1(1 / \vartheta_2 - 1 / \vartheta_1)$  etc. als nothwendig vorausgesetzt werden, sondern es müsste zunächst möglich sein, dass sie vom Wege abhängen. Denn sonst entstände ein logischer Cirkel, indem man schliessen würde: Da die Verwandlungswerte vollständige Differentiale sind, so gelten jene Gleichungen, und da jene Gleichungen gelten, so sind die Verwandlungswerte vollständige Differentiale. Nun können Gleichungen zwischen unvollständigen

Differentialen nur in dem Sinne gelten, dass die eine Seite nichts als eine formale Definition der anderen ist, wogegen hier Wärme und Arbeitsgrössen verglichen werden sollen. CLAUSIUS fasst überdies die obigen Differentiale in zwei Gruppen zusammen und nimmt von der ersten an, dass sie die algebraische Summe Null hat und von der zweiten, dass sie eine positive oder negative Grösse ist; beides hat offenbar auch nur einen Sinn, wenn jene Differentiale nicht unvollständig sind. Denn eine Anzahl unvollständiger Differentiale ist keine Grösse; man kann sie daher zwar mit dem positiven oder negativen Vorzeichen versehen, kann aber nicht behaupten, dass sie Null oder eine positive oder negative Grösse ist. Ferner könnte man einen oder mehrere Kreisprozesse bilden, worin die Verwandlungs-werthe aus den Paaren der ersten Gruppe bestehen. Ihre Summe ist dann Null und folglich sind die zu ihr gehörigen Differentiale vom Wege unabhängig, d. h. vollständig, und das-selbe gilt daher auch von den ihnen formell gleichen Differentialen der zweiten Gruppe. Also müssen die obigen Differentialen nothwendig sofort vollständig angenommen werden, und der vorliegende vermeintliche Beweis der Entropiegleichung ist in Wahrheit ein Cirkelschluss.

Später wendet CLAUSIUS den Begriff der Verwandlungs-werthe auch auf die nichtumkehrbaren Vorgänge an. Die Summe aller Verwandlungen in einem nichtumkehrbaren Kreis-prozesse theilt er wiederum in zwei Theile, von denen der eine Null, der andere nicht negativ sein soll, so dass für beliebige Kreisprozesse  $\int(dQ)/(\vartheta) \leq o$  sein würde.

Diese allgemeinen Bestimmungen können schon deswegen nicht befriedigen, weil nach ihnen für die nichtumkehrbaren Kreisprozesse das mehrerwähnte Integral Null oder negativ, d. h. integrierbar oder nicht integrierbar ist, und erst durch die specielle Betrachtung einzelner Vorgänge die letztere Be-stimmung als geltend festgesetzt wird; sodass CLAUSIUS hier-nach die allgemeine Möglichkeit eines nicht umkehrbaren Kreisprocesses, für den jenes Integral Null ist, nicht bestreit-en könnte. Auch sind seine Schlüsse hier ebensowenig wie bei den umkehrbaren Vorgängen zulässig. Um das zu be-weisen, brauche ich heute nicht die einzelnen nichtumkehr-baren Vorgänge, die er anführt, zu erörtern: seien sie, welche

sie wollen, jedenfalls nimmt er die Verwandlungswerte in ihnen, wie in den umkehrbaren Vorgängen als vollständige Differentiale an. Denn soll eine Anzahl von Differentialen Null, eine andere eine positive Grösse sein, so können, wie schon oben hervorgehoben wurde, die Differentiale nicht unvollständig sein. Ebenso können auch hier analog wie dort die Paare von Differentialen, deren Summe Null ist, als zu Kreisprozessen gehörig betrachtet werden, woraus wiederum für sie und für die ihnen formell gleichen die Unabhängigkeit vom Wege folgt. Also steht die nichtintegrierbare Ungleichung von CLAUSIUS in entschiedenem Widerspruche zu den Voraussetzungen, aus denen sie vermeintlich abgeleitet ist.

Die Untersuchungen von CLAUSIUS über die Verwandlungswerte kann ich demnach nicht als eine Bereicherung des ersten Theiles seiner Entwicklung des nach CARNOT und ihm benannten Satzes ansehen, durch die er sich ein so grosses Verdienst um die mechanische Wärmetheorie erworben hat.

Auf einem anderen Wege sucht Hr. ZEUNER die CLAUSIUS'sche Ungleichung abzuleiten.<sup>1)</sup> Derselbe betrachtet den besonderen Fall, dass der innere Druck  $p$  auf der Flächeneinheit des veränderlichen Körpers  $M$  grösser als der entsprechende äussere Druck  $p'$  ist. Ist ferner  $v$  das Volumen von  $M$ ,  $U$  dessen innere Energie für den Gleichgewichtszustand, und wird ihm die Wärme  $dQ'$  zugeführt, so soll

$$dQ' = \frac{\partial U}{\partial p} dp + \frac{\partial U}{\partial v} dv + p' dv$$

sein. Wird von dieser die für umkehrbare Vorgänge geltende Gleichung

$$dQ = \frac{\partial U}{\partial p} dp + \frac{\partial U}{\partial v} dv + pdv$$

abgezogen, und die Differenz durch die zur Curve  $p$  gehörigen  $\vartheta$  dividirt<sup>2)</sup>, so folgt

$$\frac{dQ'}{\vartheta} = \frac{dQ}{\vartheta} - \frac{p - p'}{\vartheta} dv.$$

1) ZEUNER, Techn. Thermodynamik. I. p. 77 ff. 1887.

2) Im Original steht statt  $\vartheta$  eine Grösse, die durch Analogieschlüsse als die absolute Temperatur zu bestimmen versucht wird.

Das erste Differential auf der rechten Seite dieser Gleichung ist nun unter allen Umständen vollständig, das zweite wird integriabel, wenn, was vorausgesetzt ist, die Curven für  $p$  und  $p'$  gegeben sind; also ist dann  $\int(dQ'/\vartheta)$  zu integrieren. Geht demnach der Körper  $M$  aus einem Zustande ( $a_1$ ) in einen Zustand ( $b_1$ ) über, und zwar das eine Mal umkehrbar auf einem Wege ( $a_1 c_1 b_1$ ) und das zweite Mal nicht umkehrbar und wird er dann aus ( $b_1$ ) nach ( $a_1$ ) umkehrbar auf einem Wege ( $b_1 d_1 a_1$ ) zurückgeführt, so soll für den gesammten Vorgang, da für ihn

$$\int \frac{dQ}{\vartheta} = o$$

ist,

$$\int \frac{dQ'}{\vartheta} = - \int \frac{p - p'}{\vartheta} dv = - N$$

werden, und somit die Ungleichung von CLAUSIUS bewiesen sein.

Man sieht nun aber sofort, dass diese Gleichung für  $N$  nicht mit derjenigen von CLAUSIUS übereinstimmt. In der letzteren ist jedes Wärmeelement durch seine absolute Temperatur dividirt, wogegen in der vorliegenden die  $dQ'$  durch die absoluten Temperaturen der  $dQ$  dividirt werden, die von den ihrigen verschieden sind. Ferner liegt der Gleichung für  $N$ , wie die Zusammenstellung der einzelnen Curvenstücke ergibt, die Voraussetzung zu Grunde, dass die einzelnen Integrale in ihr zwischen verschiedenen Grenzen genommen werden, nämlich  $\int(dQ/\vartheta)$  für einen Kreisprocess ( $a_1 c_1 b_1 d_1 a_1$ <sup>1)</sup>) und  $\int(dQ'/\vartheta)$  zwischen ( $a_1$ ) und ( $b_1$ ).

Ich kann somit auch in Hrn. ZEUNER's Darstellung einen Beweis der CLAUSIUS'schen Ungleichung nicht finden. Auch ist zu bemerken, dass, wenn der innere Druck eines Körpers grösser ist als der äussere, die Grössen  $v$ ,  $p'$ , im allgemeinen für jedes seiner Massenelemente verschieden sein werden; es wäre also anzugeben, wie diese Grössen in den vorliegenden Gleichungen zu verstehen sind.

Hr. C. NEUMANN nimmt in seiner Ableitung der CLAUSIUS'schen Ungleichung<sup>2)</sup> die Wärmemengen, die dem veränderlichen Körper bei einer constanten Temperatur zugeführt

1) Vgl. a. a. O. p. 72. Fig. 16.

2) C. NEUMANN, Ber. d. Sächs. Ges. d. Wiss. 1. 1891.

werden, zuerst als endlich an, setzt aber dann auch an ihre Stelle Differentiale, wodurch das, was oben gegen die Gleichungen zwischen unvollständigen Differentialen und deren Summation bemerkt wurde, auch gegen diese Ableitung in Kraft tritt. Das Gleiche gilt in Bezug auf andere Schriftsteller, die daher und mit Rücksicht auf den beschränkten Raum hier nicht erwähnt worden sind.

Nach Allem muss ich behaupten, dass die bisherigen Untersuchungen über die nicht umkehrbaren Vorgänge keinen allgemeinen Aufschluss geben.<sup>1)</sup> Die Ergänzung der vorstehenden kritischen Bemerkungen und die positive Erörterung der Probleme, worauf sie sich beziehen, behalte ich mir vor.

Hr. E. Budde bemerkt, dass er die ganze Darstellung des Vorredners nicht acceptiren kann, will aber nur auf einen Punkt derselben, nämlich auf die Behauptung, dass man im vorliegenden Falle nicht mit unvollständigen Differentialen rechnen dürfe, eingehen. Ist ein Wärmedifferential „integrabel“ im mathematischen Sinne, so bedeutet das, dass sein Integral vom Wege unabhängig ist. Ist es aber „nicht integrabel“, so bedeutet dies nur, dass der Werth seines Integrals sich erst herstellen lässt, wenn man den Weg der Integration kennt. Bei jedem in der Natur vorkommenden thermodynamischen Process ist nun selbstverständlich ein bestimmter Weg, auf dem er vor sich geht, vorhanden, wenn wir ihn auch nicht gerade immer anzugeben wissen. Bei jedem natürlichen Process der hier in Frage kommenden Art hat also auch das nicht integrable Wärmedifferential einen ganz bestimmten Sinn, auch sein Integralwerth für den concreten Process ist ein bestimmter, und es ist durchaus nicht einzusehen, weshalb man nicht mit nicht integrablen Differentialen genau so wie mit integrablen rechnen soll.

Hr. Th. Gross erwidert: Auf die bestimmt ausgesprochenen Einwendungen des Vorredners, die ich allein berücksichtigen kann, antworte ich Folgendes:

1. Gewiss kann ein nicht integrirbarer Ausdruck für einen concreten Vorgang einen ganz bestimmten Sinn erhalten, wenn

---

1) Vgl. BERTRAND, Thermodynamique. p. 285 ff. 1887.

ein bekannter oder unbekannter Weg, d. h. Beziehungen zwischen den Veränderlichen angenommen werden. Diesen bestimmten Sinn hat aber nicht das unvollständige Differential, sondern es gewinnt ihn erst durch jene Beziehungen, weil es infolge ihrer nicht mehr unvollständig ist. Etwas Anderes besagen auch die Ausführungen des Vorredners nicht.

2. Wenn auch ein concreter Vorgang auf bestimmtem Wege erfolgt, so bleibt doch noch die Frage offen, ob gewisse mit ihm verbundene Aenderungen, z. B. die der Entropie, von seinem Wege unabhängig, und daher durch vollständige Differentiale von Functionen mehrerer unabhängig Veränderlicher darzustellen sind. In meinem Vortrage wird nun nach meiner Meinung bewiesen, dass die Betrachtungen über die Verwandlungswertthe, durch die CLAUSIUS diese Frage allgemeiner als durch seine Entwicklung des CARNOT'schen Satzes zu beantworten sucht, zu einem logischen Cirkel und Widersprüchen mit sich selbst führen, und ich sehe nicht, in welchem Punkte mich der Vorredner widerlegt hat.

3. Wenn der Vorredner „mit nicht integrablen Differentiäl genauso wie mit integrablen rechnen“ will, so muss ich fragen, was er denn unter „rechnen“ versteht. Ich verstehe darunter gewisse Operationen, die nur für Grössen definiert und bewiesen sind; nicht integrirbare Differentiale sind aber keine Grössen.

---

**Sitzung vom 20. Mai 1892.**

Vorsitzender: i. V. Hr. E. LAMPE.

Hr. F. Neesen trägt vor

Ueber die Mitnahme von Losscheiben durch rasch  
umlaufende Axen.

Die Frage, ob es möglich ist, in einem Geschosse einen Körper derart anzuordnen, dass derselbe an der Drehung des Geschosses um dessen Längsaxe nicht theilnimmt, hat zu der Anstellung der im Folgenden wiedergegebenen Versuche geführt. Es zeigte sich, dass eine lose auf einer umlaufenden Axe sitzende Scheibe durch ein verhältnismässig kleines excentrisch angebrachtes Uebergewicht am Mitlaufen verhindert werden konnte. Um die Grösse des Uebergewichtes unter verschiedenen Verhältnissen zu bestimmen, wurden auf die Axe eines kleinen electromagnetischen Motors mit Grammering, wie solche jetzt vielfach namentlich für Ventilatoren gebraucht werden, verschiedene Messingscheiben aufgeschoben, deren Trägheitsmoment oder Massen voneinander abwichen. Zur Bestimmung des Einflusses des Axendurchmessers wird auf die Motoraxe ein Zapfen  $z$  aufgesetzt, der entweder fest gegen erstere geklemmt war oder lose auf ihr sass. Durch ein Loch in der Scheibe wurde ein Stahlstab gesteckt (1 mm Durchmesser) und auf diesen solange cylindrische Laufgewichte aufgereiht, bis die lose sitzende Scheibe (Losscheibe) von der umlaufenden Axe nicht mehr mitgenommen werden konnte. Die Entfernung des Stahlstäbchens vom Mittelpunkt der Axe betrug 5,5 cm; Produkt aus dem aufgelegten Gewicht in diese Zahl gibt daher das zur Verhütung des Mitlaufens nötige Moment. In den folgenden Tabellen findet sich nicht dieses Moment, sondern nur das aufgeschobene Laufgewicht plus dem Gewichte des Stabes angegeben. Durch die Erschütterungen des Motors gerieten die kleinen Laufgewichte auf dem Stab in Rotation und flogen infolge desselben weg. Sie wurden daher mit etwas Wachs festgeklebt.

Zur Bestimmung der Umlaufzahl der Axe des Motors, welcher durch Accumulatoren oder Dynamomaschine angetrieben wurde und dessen Geschwindigkeit durch Vorschalten von Widerstand geändert werden konnte, befand sich mittels Kopfschraube festgeklemmt an der Axe ein dünner Kupferdraht. Derselbe strich bei jedem Umlauf an einer sich drehenden berussten Trommel vorbei. Aus dem Abstande der so erhaltenen kurzen Linienstücke wurde die Umlaufgeschwindigkeit berechnet.

Die Motoraxe wurde meist mit gutem Knochenöl dünn bestrichen. Bestimmungen sind erst gemacht, nachdem das meiste Oel durch Centrifugalkraft fortgeschleudert war. Solange noch die erste aufgetragene Oelmenge vorhanden ist, fallen die aufzulegenden Gewichte immer bedeutend grösser aus, als nachher.

Als Maasseinheiten dienen stets g, cm, sec.

Folgende vier Scheiben sind verwendet worden:

Masse	Trägheitsmoment	Durchmesser des Zapfens
a 425	3768	1
b 205	3768	1
c 425	1302	1
d 425	3768	2

a und d sind Vollscheiben mit aufgesetztem Ringe von verschiedener Grösse, um für beide Scheiben gleiche Masse und gleiches Trägheitsmoment zu erzielen.

b besteht aus einem äusseren Ringe, welcher durch vier Stäbe mit einem kleinen inneren verbunden ist.

c hat eine gedrungene hohlcylindrische Form, zwei Arme stehen von demselben radial ab zur Aufnahme des Stäbchens für die Laufgewichte, der Durchmesser der Höhlung ist 1,2 cm. Eine kleine Nabe befindet sich in letzterer, um die Auflagefläche auf die Axe zu geben. Bei allen vier Scheiben ist die Breite dieser Auflagefläche dieselbe.

Unter denselben Verhältnissen ergeben sich verschiedene Werthe der aufzulegenden Gewichte. Es röhrt das her von dem verschiedenen Zustande der Oelung und etwaigen Unterschieden der Stelle an der Axe, auf welcher die Scheibe aufliegt. Die Verschiedenheiten sind, wie die folgenden Zahlen

zeigen, aber nicht so gross, dass durch dieselben der Einfluss der verschiedenen Bedingungen verdeckt würde.

Bei den Versuchen wurde die Scheibe solange festgehalten, bis der Umlauf der Axe stationär geworden war; erst dann sind die aufzulegenden Gewichte bestimmt. Lässt man die Scheibe los, während die Axe ihren Umlauf allmählich annimmt, so muss im allgemeinen, um das Mitlaufen bei dieser plötzlichen Geschwindigkeitsänderung zu verhüten, mehr Uebergewicht gegeben werden, wie wenn der Zustand stationär ist. So z. B. in einem Falle mit Axe von 1 cm 7,8 g bei plötzlichem Angehenlassen mit Maximalgeschwindigkeit, anstatt von 7,3 g bei stationärem Zustand, in einem anderen Falle, wo ein lose sitzender Messingzapfen  $z$  benutzt wurde, 20 g an Stelle von 12 g.

In den folgenden Tabellen bedeutet  $n$  die Tourenzahl in 1 Sec.,  $p$  das zur Verhütung des Mitlaufes anzuhängende Gewicht.

#### A. Versuche ohne Zapfen $z$ .

Axendurchmesser 1 cm. Scheibe  $a$ .

##### 1. Reihe

geölt mit altem Oel		geölt mit frischem Oel		trocken	
$n$	$p$	$n$	$p$	$n$	$p$
44	8,8	49	5,3	44	8,8
36	8,3	43	5,8	38	10,8
31	7,3	32	5,8	34	11,8
23	7,3	26	6,8	22	10,8
9	7,3	16	4,8	19	9,8
2,5	6,8	7	4,8	11	8,8
				8	8,3

##### 2. Reihe

trocken	geölt	geölt	geölt
$n$	$p$	$n$	$p$
51	7,3	48	6,3
44	9,8	36	8,3
34	9,8	31	6,3
24	8,3	17	4,8
		14	4,3

##### 3. Reihe

Das Moment, welches sich hieraus berechnet, ist erheblich geringer, wie das Moment der gewöhnlichen Zapfenreibung.

Dieses letztere würde, den Reibungscoefficient zu 0,17 genommen, sein:

$$425.1 \cdot 0,17 = 72,25,$$

während nach der 2. Reihe bei trockenem Zapfen das Moment zwischen 50 und 40 beträgt.

Früheren Erfahrungen gemäss wird mit wachsender Geschwindigkeit die Mitnahme zunächst leichter (grösseres nöthiges  $p$ ), indessen hat bald die Aenderung der Geschwindigkeit keinen Einfluss mehr, schliesslich wird bei weiterer Steigerung der Geschwindigkeit die Mitnahme wieder erschwert. Als Erklärung hierfür möchte ich den Vorgang des Mitnehmens folgendermaassen deuten. Die Unebenheiten der Axe wirken auf die aufliegende Losscheibe wie eine hin- und herschwingende Stosszunge eines Gesperres, welche in die Zahnlücken des Sperrrades abwechselnd einschlägt und dadurch letzteres dreht. Mit wachsender Geschwindigkeit wächst die Zahl der in gleichen Zeiten ausgeführten Stösse, daher auch die Leichtigkeit des Mitnehmens. Uebersteigt die Geschwindigkeit eine gewisse Grenze, so sinkt die Losscheibe nicht mehr tief genug nach jedem Stosse, um sofort wieder getroffen zu werden; die Unebenheiten der Axe gleiten unter der augenblicklich schwebenden Losscheibe fort.

2. Vergleich der Scheiben  $a$ ,  $b$ ,  $c$ . Durchweg wurde die Axe vomgeölt verwandt.

Die Bohrung der Scheibe  $b$  war irrthümlich zunächst zu gross ausgefallen, sodass das Hohllager dieser Scheibe die Axe nicht fest umschloss. Später wurde ein Stück mit engerer Bohrung eingesetzt, welches nun genau auf die Axe passte. Die Scheibe mit weiterer Bohrung soll  $b_1$ , die mit enger  $b_2$  genannt werden.  $b_1$  schlenkerte ziemlich stark auf der Axe.

#### 1. Reihe

$n$	$p$			$n$	$p$	
	$a_1$	$b^1$	$c$		$a$	$b_2$
51	7,3	2,3	3,0	48	5,8	1,8
40	6,3		4,3	28	5,3	1,6
31	5,3	2,3	3,5	12	5,3	1,5
19	5,3		2,0	4	5,3	1,8
10		1,7	1,0			

2. Reihe				3. Reihe			
<i>n</i>	<i>a</i>	<i>b</i> <sub>1</sub>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>p</i>	<i>b</i> <sub>1</sub>	<i>c</i>
51	6,3	2,8	3,7	54	7,3	48	1,9
40	5,3	2,8	3,3	42	7,8	29	1,9
31	4,8	2,6	3,1	29	4,3	19	1,9
19	4,6	2,5	2,1	22	4,8	8	2,0
10	4,5	2,5	1,1				10
							1,3

Der Vergleich von  $b_1$  und  $b_2$  zeigt, dass lockeres Sitzen für Verhütung der Mitnahme ungünstiger ist, wie das feste Anschliessen.  $a$  mit  $b_1$  oder  $b_2$  verglichen gibt den qualitativ zu erwartenden Einfluss der Masse. Mit geringerer Masse nimmt der Reibungsdruck ab, dementsprechend auch das zur Verhütung der Mitnahme nötige Gewicht  $p$ . Indessen ist zwischen Druck und  $p$  nicht die sonst bei Reibungerscheinungen durchweg auftretende Proportionalität. Während die Massen von  $a$  und  $b$  sich wie 2 zu 1 verhalten, ist das Verhältniss von  $p$  4 oder 3 zu 1. Am Auffallendsten erscheint mir das Verhalten der Scheibe  $a$  zur Scheibe  $c$ . Ich ging von der Ueberlegung aus, dass bei gleichem Reibungsdruck ein geringeres Trägheitsmoment die Mitnahme erleichtern müsse, also  $p$  grösser werden müsse. In zweifeloser Weise zeigte sich gerade das Gegentheil und zwar umso mehr je geringer die Geschwindigkeit ist. Es scheint darnach wesentlich zu sein, in welcher Richtung die mitzunehmenden Theile von den direct erschütterten Theilen liegen. Die hauptsächlich nach der Peripherierichtung der Axe sich erstreckenden Theile von  $c$  werden weniger leicht mitgenommen, wie die wesentlich radial sich erstreckenden von  $a$ .

#### B. Versuche mit Zapfen $z$ .

Um mit dem Einfluss der Axendicke zugleich den Einfluss des Materials zu untersuchen, wurden zwei Zapfen  $z$ , einer  $z_s$  aus Stahl, einer  $z_m$  aus Messing genommen.

Durchmesser von  $z = 2$  cm. Scheibe  $d$ .

1. Zapfen  $z$  auf Axe festgeklemmt. 2. Zapfen  $z$  lose auf Axe geschoben.

<i>n</i>	$z_s$		$z_m$		$z_s$	$z_m$	
	<i>p</i>	<i>p</i>	1.	2.		<i>p</i>	<i>p</i>
48	23,8	23,8	20,8		12,8	16,8	
34	13,8	17,8	18,8		11,0	13,8	
26	13,8	12,8	14,8		8,8	13,8	
17	13,8	12,8	14,8		6,8	9,8	
10	12,8	7,8	9,8		4,8	7,8	

Nur für die mittleren Geschwindigkeiten, bei welchen eine Aenderung derselben keinen wesentlichen Einfluss hat, ist, wie die Zahlen für  $a$  und  $d$  (Zapfen fest) zeigen, das Gewicht  $p$  proportional dem Axendurchmesser. Bei grosser Geschwindigkeit wird  $p$  bei diesem Axendurchmesser von 2 cm erheblich grösser. Wie zu erwarten war, ist die Leichtigkeit des Mitnehmens bei losem Zapfen  $z$  kleiner wie bei festen. Der Erfahrung, dass die Reibung zwischen Messing und Messing grösser ist wie zwischen Messing und Stahl, entsprechen die Zahlen für lose Zapfen  $z$ , die für festgeklemmte Zapfen nur theilweise.

#### C. Umlaufgeschwindigkeit der mitgenommenen Losscheiben.

Um diese zu ermitteln, wurde an den Losscheiben ein kleiner Draht befestigt, welche über die schon oben erwähnte rotirende berusste Trommel fortstrich. Die excentrische Belastung war hierbei nicht vorhanden.

Axe	$a$	$b_1$	$c$	$n$
48	11 u. 13	11	24	
34	29	11	15	
26	29	9	13	
17	17	9	13	
10	3	—	2	

Auch hiernach hat für die Leichtigkeit des Mitnehmens die Scheibe  $a$  die günstigste Form. Der Einfluss der Umlaufgeschwindigkeit, welcher oben p. 38 angegeben wurde, zeigt sich in augenfälliger Weise bei  $a$ . Dass für die dritte Geschwindigkeit die Zahl der Umläufe von  $a$  sogar etwas grösser wie die der Axe erscheint, liegt wohl darin, dass hierfür die Axenumdrehung nicht direct beobachtet war, sondern nach dem eingeschalteten Widerstand und vorhergehender Normalbestimmung angenommen wurde.

Als praktisches Resultat ist dem Obigen zu entnehmen, dass die Mitnahme von Losscheiben durch ein verhältnissmässig geringes Moment verhindert werden kann, dass es weiter hierfür vortheilhaft ist, den betreffenden Körper, welcher nicht mitgenommen werden soll, möglichst leicht zu machen, ebenso sein Trägheitsmoment durch gedrungene Gestalt möglichst zu verringern, ferner ihn auf einer lose um die eigentliche Axe gelagerten Axe aufzuschieben. Dabei müssen die

aufeinander gelagerten Körper sich dicht umschließen, damit die Schlenkerbewegung heruntergesetzt wird. Dass der Durchmesser der Axe so klein wie möglich zu nehmen ist, erscheint von vornherein klar.

---

Hr. W. Wien trägt dann vor  
über die Bewegung der Kraftlinien im electro-  
magnetischen Felde.

---